

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 596 437 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93117666.3**

(51) Int. Cl. 5: **C08L 3/02, //C08L87/00**

(22) Anmeldetag: **02.11.93**

(30) Priorität: **06.11.92 DE 4237535**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**11.05.94 Patentblatt 94/19**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE**

(71) Anmelder: **FLUNTERA AG**  
**Nelkenstrasse 15**  
**CH-8006 Zürich(CH)**

(72) Erfinder: **Tomka, Ivan, Dr.**  
**Chalet Breitfeld**  
**CH-1722 Bourguillon(CH)**

(74) Vertreter: **Troesch Scheidegger Werner AG**  
**Patentanwälte,**  
**Siewerdtstrasse 95,**  
**Postfach**  
**CH-8050 Zürich (CH)**

(54) **Biologisch abbaubare Polymermischung.**

(57) Eine biologisch abbaubare Polymermischung wird vorgeschlagen, welche im wesentlichen aus Stärke und mindestens einem hydrophoben Polymeren besteht. Das hydrophobe Polymer soll dabei mindestens weitgehendst biologisch abbaubar und thermoplastisch verarbeitbar sein, und die Mischung mit der Stärke soll einen polymeren Phasenvermittler bzw. ein makromolekulares Dispergiermittel umfassen, so dass in der Mischung die Stärke als disperse Phase mit dem hydrophoben Polymer als kontinuierliche Phase vorliegt und der Phasenvermittler bzw. das Dispergiermittel für die molekulare Kopplung der beiden Phasen verantwortlich ist. Als Stärke wird vorzugsweise thermoplastische Stärke verwendet, welche im wesentlichen unter Ausschluss von Wasser mittels Sorbitol oder Glycerin hergestellt worden ist. Ebenfalls die Herstellung der biologisch abbaubaren Polymermischung hat im wesentlichen unter Ausschluss von Wasser zu erfolgen.

EP 0 596 437 A2

Die vorliegende Erfindung betrifft eine biologisch abbaubare Polymermischung, im wesentlichen bestehend aus Stärke und mindestens einen hydrophoben Polymeren, ein Verfahren für die Herstellung einer biologisch abbaubaren Polymermischung, im wesentlichen bestehend aus Stärke und mindestens einen hydrophoben Polymer, sowie eine Ein- oder Mehrschichtfolie.

Für die Bewältigung der Abfallproblematik werden die Kunststoffe je länger, je mehr miteinbezogen, nicht zuletzt deshalb, da ihr Anteil als Folge der steigenden Verwendung als Werkstoffe bzw. Halbwerkzeuge oder Rohstoffe bei der Abfallverwertung ständig steigt. Im Gegensatz zu anderen Werkstoffen, wie beispielsweise Glas oder Metall, ist ein Recycling bei Kunststoffen, obwohl wiederholt versucht, sehr problematisch, da es fast unmöglich ist, die verschiedensten Kunststofftypen getrennt zurückzuführen, was an sich notwendig wäre, um Kunststoffe wieder vernünftig einsetzen zu können.

Aus diesem Grunde muss davon ausgegangen werden, dass immer grössere Mengen an Kunststoff zu entsorgen sind, weshalb die Bedeutung von sogenannten abbaubaren Kunststoffen bzw. Polymeren zunimmt. Dabei sind vor allem die biologisch abbaubaren Polymere von Interesse, welche unter der Wirkung von Mikroorganismen, Bakterien, Pilzen, Enzymen oder dergleichen abgebaut werden und als niedermolekulare Produkte kaum mehr zur Last fallen.

Die wohl am weitest verbreiteten Biopolymere sind in den meisten Fällen auf Stärke aufgebaut, wobei allerdings Stärke als technisch brauchbares Polymer kaum geeignet ist. Polymermischungen mit Stärke sind bekannt, wobei die Stärke oder auch andere Biopolymere vorzugsweise aufgrund ihrer biologischen Abbaubarkeit, aufgrund ihres günstigen Preises und aufgrund der Unabhängigkeit von Erdölprodukten verwendet werden.

In diversen Patentschriften wird die Verwendung von Biopolymeren als technischer Kunststoff beschrieben. In der EP-011 82 40, EP-28 24 51, EP-28 89 20, EP-30 44 01, EP-32 65 14, GB-22 14 919 und der EP-32 75 05 wird beschrieben, wie native Stärke, Gelatine oder andere Biopolymere modifiziert resp. destrukturiert werden, um als technische Polymere verwendet werden zu können. Dabei geschieht dies durch Extrusion oder Kneten der Stärke oder des Biopolymeren unter Zuhilfenahme des im Biopolymeren oder der Stärke aufgenommenen Wassers oder durch Zusetzen weiteren Wassers, wobei aber eben der vorhandene, relativ grosse Wassergehalt beispielsweise bei der Extrusion des so destrukturierten Biopolymers äusserst unerwünscht ist.

Demgegenüber wird in der PCT/WO90/05161 vorgeschlagen, native Stärke wasserfrei und unter Verwendung von Zuschlagstoffen resp. Weichmachern oder Quellmitteln, wie beispielsweise Glycerin, in ein technisch brauchbares Polymer, d.h. in sogenannte thermoplastisch verarbeitbare Stärke umzuwandeln. Wohl ist die Verarbeitbarkeit und die Wasserresistenz dieses Stärkepolymers wesentlich besser als die gemäss den oben beschriebenen Herstellverfahren erzeugten Stärkepolymeren, jedoch sind die mechanischen Eigenschaften und insbesondere die Wasserresistenz nach wie vor für viele technische Anwendungen, wie insbesondere zur Herstellung von Folien, ungenügend.

Aus diesem Grunde wird in einer Vielzahl von Patentschriften vorgeschlagen, die Stärke mit weiteren Polymeren zu versetzen, um so Eigenschaften zu erzielen, die einen technischen Einsatz zulassen. So wird in der CH-644 880, CH-644 881, DE-PS-24 62 802 und DE-24 55 732 vorgeschlagen, Stärke zunächst mit irgendwelchen Additiven oberflächenzubehandeln und anschliessend mit thermoplastischen Polymeren, wie Polyethylen usw., zu vermischen. In der DE-OS-40 38 732 wird ein Werkstoff vorgeschlagen auf Basis von Stärke unter Zusatz von Wasser und Plastifizierungsmitteln sowie einer wässrigen Polymerdispersion, gebildet aus einem thermoplastischen Polymeren.

Im Gegensatz zu den obgenannten Dokumenten wird in den Patentschriften, wie EP-40 28 26, EP-40 47 23, EP-40 47 27, EP-40 27 28, EP-40 73 50, EP-40 97 88, EP-41 78 28, EP-0 32 802, US-39 52 347, US-50 95 054 und AT-365 619, anstelle von nativer Stärke von destrukturierter Stärke, gelatinisierter Stärke oder plastifizierter Stärke ausgegangen, die mit thermoplastischen Kunststoffen, wie Polyolefinen, Polyalkoholen, ABS-Copolymeren, Ethylen-Acrylsäure-Copolymeren, Copolymeren von Vinylpyrrolidinen, Copolymeren mit Aminogruppen etc., vermischt werden. Bei allen obgenannten Polymermischungen, basierend auf Stärke, ergibt sich das Problem, dass die Verträglichkeit zwischen Stärke und den weiteren Polymeren ungenügend ist resp. die Phasendurchmischung der einzelnen Polymere schlecht ist. Bekanntlich ist Stärke äusserst hydrophil, währenddem in der Regel die für das Mischen verwendeten Polymere hydrophob sind. Letztendlich ist die biologische Abbaubarkeit aller genannten Polymermischungen nach wie vor ungenügend, indem die Abbauphase der verwendeten Polymere, bei denen es sich in der Regel um synthetische Polymere handelt, viel zu lange ist, so dass kaum von biologischer Abbaubarkeit gesprochen werden kann.

Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wird in einer Reihe von Patentschriften, wie der WO90/10671, der WO91/02023 und der WO91/02025 vorgeschlagen, zunächst bei hohem Wassergehalt die Stärke zu destrukturieren und anschliessend beim Herstellen der Polymermischung beim Mischvorgang mit einem Ethylen-Copolymeren den Wassergehalt auf unter 6% zu reduzieren. In der WO92/02363 wird

zudem vorgeschlagen, der Polymermischung ein hochsiedendes Plastifizierungsmittel zuzusetzen, währenddem in der WO92/01743 desselben Anmelders der Polymermischung eine Borverbindung beigemischt wird. In der DE-39 39 721 wird weiter vorgeschlagen, einer Polyvinyl-Alkohol-Stärke-Mischung für die Herstellung von Folien zusätzlich ein Vernetzungsmittel beizufügen.

5 Für die Erhöhung der biologischen Abbaubarkeit wiederum schlägt die WO88/06609 vor, einer Polymermischung, bestehend aus Polyethylen und Stärke bzw. modifizierter Stärke eine Eisenverbindung sowie eine Fettsäure beizumengen. In der EP-282 368 wiederum wird eine biologisch abbaubare Mischung vorgeschlagen, hergestellt aus Polyurethan, PVC mit Weichmacher, einem Kohlehydrat, wie Stärke, sowie  
10 einem aliphatischen Polyester, wobei Polyurethan unter anderem, basierend auf Polycaprolacton, vorgeschlagen wird. Bei allen obgenannten Dokumenten im Stande der Technik zeigt sich deutlich, dass immer einige Eigenschaften durch die gewählte Lösung verbessert werden, währenddem andere darunter leiden. So wird zwischen den Eigenschaften, wie Wasserresistenz, biologische Abbaubarkeit, sowie mechanische Eigenschaften immer ein Kompromiss eingegangen, um einige dieser Eigenschaften verbessern zu können.

So zeigt sich beispielsweise bei der Herstellung von Folien aus einer Polymermischung, vorgeschlagen  
15 gemäss einem Grossteil der oben genannten Dokumente, dass der in den vorgeschlagenen Mischungen vorhandene Nichtstärkeanteil an Polymer für sich allein als Folie hergestellt, d.h. mit entsprechend wesentlich dünnerer Wandstärke ausgebildet, wesentlich bessere Reissfestigkeit aufweist als die entsprechend aus der gesamten Polymermischung hergestellten dickeren Folien. Der Grund dafür liegt entweder in der hohen Wasseraufnahme oder aber in der schlechten Phasendurchmischung zwischen den verschiedenen Polymeren.

Gemäss den Patentschriften EP-40 05 31 und EP-40 05 32 wird vorgeschlagen, die Stärke analog der  
20 WO90/05161 mittels eines hochsiedenden Weichmachers, wie Glycerin, Harnstoff oder Sorbitol, zu behandeln, um thermoplastisch verarbeitbare Stärke zu erhalten, um diese anschliessend mit Ethylen-Acrylsäure- und/oder Polyvinylalkohol-Copolymeren zu mischen. Aus diesen Stärke/Polymermischungen hergestellte  
25 Folien weisen wohl eine bessere Reissfestigkeit auf, sind aber nach wie vor zu feuchtigkeitsempfindlich.

Dasselbe trifft auf Stärkepolymermischungen zu, welche gemäss der WO90/14388 hergestellt werden, wobei hier zu Glycerin-Stärke-Polyethylen und Ethylen-Acrylsäure-Copolymere zugemischt werden.

In der WO91/16375 wiederum wird für die Herstellung von Folien ein Polymerblend vorgeschlagen, der thermoplastisch verarbeitbare Stärke gemäss der WO90/05161 verwendet, zusammen mit einem Polyolefin  
30 sowie einem Phasen- oder Haftvermittler, um die Phasendurchmischung zwischen der Stärke und dem Polyolefin zu verbessern. Ähnlich wird in der noch nicht veröffentlichten PCT/CH92/00091 vorgeschlagen, thermoplastisch verarbeitbare Stärke mit mindestens einem Polyolefin sowie mindestens einem Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren zu mischen, wobei das Veresterungsprodukt zwischen der Stärke und dem zugesetzten Copolymeren als Phasenvermittler zwischen der Stärkephase und der Polymerphase  
35 dient. Der Vorteil dieser Polymermischung liegt darin, dass aufgrund der guten Durchmischung der Stärkephase mit der weiteren Polymerphase, wie beispielsweise der hydrophoben Polyolefinphase, beim Herstellen beispielsweise von Folien ausgezeichnete mechanische Eigenschaften erzielt werden können.

Allerdings haben auch alle diese Polymermischungen den gewichtigen Nachteil, dass deren biologische Abbaubarkeit den heute an eine derartige Abbaubarkeit gestellten Anforderungen keinesfalls genügen  
40 können.

Im Zusammenhang mit biologisch abbaubaren Polymeren wird daher seit einiger Zeit eine von Stärke losgelöste Stossrichtung verfolgt, indem beispielsweise aliphatische Polyester die Caprolacton- oder Polyhydroxy-Buttersäure/Hydroxyvaleriansäure-Copolymere (Biopol) entwickelt wurden, die biologisch einwandfrei  
45 abgebaut werden können. Das Problem dieser Produkte liegt aber darin, dass sie in der Herstellung sehr teuer sind, weshalb ein Einsatz als technischer Massekunststoff nicht in Frage kommt.

In diesem Zusammenhang sei auf ein Artikel in der Zeitschrift Capital 6/92, S. 208, "Wunderfolien reduzieren Plastikmüll", verwiesen, wo derartige neue Entwicklungen beschrieben sind. Ein weiterer grosser Vorteil dieser neu entwickelten Materialien liegt darin, dass sie hydrophob sind und somit wasserresistent,  
50 dies im Gegensatz zu Stärke, die sehr hydrophil ist. Dieser Unterschied bringt es aber mit sich, dass ein "Strecken" der erwähnten teuren, biologisch abbaubaren Polymeren mit Stärke das Problem beinhaltet, dass zwei nicht mischbare Phasen vorliegen. Diese Nicht-Mischbarkeit der Stärke mit den erwähnten hydrophoben, biologisch abbaubaren Polymeren führt wiederum dazu, dass so hergestellte Mischpolymere schlechte mechanische Eigenschaften ergeben, womit wieder die ursprünglich oben angeführte Problematik angesprochen ist, dass zwischen Wasserlöslichkeit, biologischer Abbaubarkeit und den mechanischen  
55 Eigenschaften Kompromisse einzugehen sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht nun darin, eine Lösung für die vorab angeführte Problematik vorzuschlagen, indem eine Polymermischung geschaffen wird, die sowohl gute Wasserresistenz aufweist, biologisch einwandfrei abbaubar ist und zusätzlich gute mechanische Eigenschaften ergibt,

damit ein Einsatz als Massekunststoff in Frage kommt. Eine weitere Voraussetzung für die Eignung als Massekunststoff liegt nicht zuletzt aber auch darin, dass der Preis für die aufgabegemäss vorzuschlagende Polymermischung eine akzeptable Grösse umfasst.

Erfindungsgemäss wird die vorab vorgeschlagene Aufgabe mittels einer biologisch abbaubaren Polymermischung gemäss dem Wortlaut nach Anspruch 1 gelöst.

Vorgeschlagen wird eine biologisch abbaubare Polymermischung, im wesentlichen bestehend aus Stärke und mindestens einem hydrophoben Polymeren, wobei das hydrophobe Polymer mindestens weitgehendst biologisch abbaubar ist und thermoplastisch einwandfrei verarbeitbar ist, und weiter die Mischung einen polymeren Phasenvermittler bzw. ein makromolekulares Dispergiermittel umfasst, wobei in der Mischung die Stärke als disperse Phase mit dem hydrophoben Polymer als kontinuierliche Phase vorliegt und der Phasenvermittler bzw. das Dispergiermittel für die molekulare Kopplung der beiden Phasen verantwortlich ist.

Die vorgeschlagene Polymermischung basiert damit auf dem gleichen Prinzip wie in der noch nicht veröffentlichten PCT/CH92/00091 dargelegt, wobei überraschenderweise die in der genannten internationalen Patentanmeldung vorgeschlagenen Phasenvermittler ebenfalls geeignet sind, die molekulare Kopplung zwischen den beiden Phasen zu bewerkstelligen.

Im weiteren wird analog der PCT/CH92/00091 vorzugsweise von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke ausgegangen, wie sie beispielsweise in der WO90/05161 oder der WO91/16375 vorgeschlagen wird. In analoger Art und Weise wird deshalb erfindungsgemäss vorgeschlagen, die Stärke als sogenannte thermoplastisch verarbeitbare Stärke (TPS) vorzulegen, die dadurch erhalten wird, indem native Stärke im wesentlichen wasserfrei mit mindestens einem Plastifizier- oder Quellmittel in der Grössenordnung von 15 bis 40Gew%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, gemischt wird, wobei das verwendete Plastifizier- oder Quellmittel dazu geeignet ist, die Stärke bzw. Derivate davon mindestens anzuquellen oder diese anzulösen.

Als geeignete Quell- oder Plastifiziermittel für die Herstellung der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke eignen sich insbesondere unter anderem Sorbitol, Glycerin, Hydroxysäuren, wie beispielsweise Milchsäure und deren Salze, sowie Polyvinylalkohol. Daneben eignen sich aber auch alle Quell- oder Plastifiziermittel bzw. auch Zuschlagstoffe genannt, wie sie in den beiden obgenannten internationalen Patentanmeldungen zur Herstellung von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke verwendet werden.

Der wesentliche Vorteil der erfindungsgemäss erzeugten Polymermischung gegenüber allen bekannten, im Stande der Technik beschriebenen Polymermischungen liegt darin, dass, basierend auf Stärke, ein thermoplastisch verarbeitbarer, technischer "Kunststoff" vorliegt, der weitgehendst wasserunempfindlich ist, da das hydrophobe Polymer als kontinuierliche Phase bzw. als Matrix in der Mischung vorliegt und andererseits die Polymermischung einwandfrei und innerhalb vernünftiger Zeit biologisch abbaubar ist, da das hydrophobe Polymer selbst gute biologische Abbaubarkeit aufweist.

Damit nun die hydrophile Stärkephase und die hydrophobe Polymerphase gute Durchmischbarkeit aufweisen resp. die Stärke im hydrophoben Polymer einwandfrei dispergierbar ist, ist der erfindungsgemässe Phasenvermittler bzw. ein makromolekulares Dispergiermittel vorgesehen, wobei der Phasenvermittler einerseits ein Blockcopolymeres sein kann, welches mindestens zwei Blöcke umfasst, wovon der eine Block in der hydrophoben Polymerphase wenigstens weitgehendst löslich ist und der andere Block wenigstens weitgehendst löslich ist in der Stärkephase.

Der Phasenvermittler kann aber auch durch ein reaktives weiteres Polymer gebildet werden, das in der hydrophoben Polymerphase weitgehendst löslich ist und gegenüber der Stärke reaktive Gruppen umfasst, welche mit mindestens einem Teil der Stärke reagieren und so in der Mischung den Phasenvermittler bildet, der für die oben erwähnte molekulare Kopplung der beiden Phasen verantwortlich ist.

Gemäss einer weiteren erfindungsgemässen Variante kann zur Bildung des Phasenvermittlers von einem hydrophoben Polymer der obgenannten Art ausgegangen werden, welches Polymer in der Molekülkette eingebaute Estergruppen aufweist, welche bei erhöhter Temperatur nach deren Zerfall reaktiv werden und wenigstens teilweise mit mindestens einem Teil der Stärke bzw. der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke reagieren. Die so mit der Stärke bzw. der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke reagierten Molekülketten des hydrophoben Polymers bilden in der Mischung den Phasenvermittler, der erneut für die molekulare Kopplung der beiden Phasen verantwortlich ist.

Bei der erfindungsgemäss hergestellten Polymermischung ist es nun aber wesentlich, dass in jedem Falle die thermoplastisch verarbeitbare Stärke als disperse Phase vorliegt, weshalb die Stärke nur bis zu einem maximalen Anteil in der Mischung vorliegen kann, bis zu welchem Anteil das hydrophobe Polymer immer noch als weitgehendst zusammenhängende, kontinuierliche Phase vorliegt. Sobald beispielsweise die beiden Phasen in gleicher Funktion in der Mischung vorliegen, d.h. sowohl als kontinuierliche wie auch die disperse Phase, so ist die Wasserresistenz der Polymermischung nicht mehr gewährleistet. In der

Praxis hat es sich gezeigt, dass die thermoplastisch verarbeitbare Stärke bis zu einem Anteil von maximal 70Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, in der Polymermischung vorliegen kann, wobei die Stärke immer noch in einer dispersen Phase vorliegt. Wird der Stärkeanteil zu klein gewählt, entsteht erneut das Problem, dass der hohe Preis der hydrophoben, biologisch abbaubaren Polymere zu stark ins Gewicht fällt. Entsprechend liegt die thermoplastisch verarbeitbare Stärke in der erfindungsgemässen Polymermischung sinnvollerweise mit einem Mengenanteil im Bereich zwischen 30 bis 70Gew% vor, vorzugsweise 50 bis 65Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

Als hydrophobe, biologisch abbaubare, thermoplastisch verarbeitbare Polymere eignen sich insbesondere die nachfolgend angeführten Polymere:

- 10 - Cellulosederivate mit einem Substitutionsgrad  $\leq 2$ , wie Celluloseäther, Celluloseester oder -mischester;
- aliphatische Polyester, wie Caprolacton, Polyhydroxy-Buttersäure, Polyhydroxy-Buttersäure/Hydroxy-Valeriansäure-Copolymere und Poly-Milchsäure;
- hydrophobe Proteine, wie Zein; und/oder
- 15 - Polyvinylalkohol, hergestellt durch nicht hundertprozentige Hydrolyse von Polyvinylacetat, vorzugsweise mit einem Hydrolysegrad von ca. 88%.

Als Beispiel für einen Celluloseäther sei Cellulose-Diethyläther (CdE) genannt, der beispielsweise mit Diethyl-Tartarat als Weichmacher bei ca. 190 °C thermoplastisch verarbeitbar ist und das biologisch abbaubar ist. Die maximale Wasseraufnahme bei 20 °C in Wasser beträgt nur gerade 0,04 Gewichtsanteile.

- 20 Als Beispiel für Celluloseester sei Cellulose-diacetat (CdA) oder als Mischester Cellulose-Acetat-Butyrat genannt, die mit Weichmachern bei 180 °C thermoplastisch verarbeitbar sind und die biologisch abbaubar sind. Die maximale Wasseraufnahme bei 20 °C in Wasser beträgt nur gerade 0,05 Gewichtsanteile.

Beide obgenannten Beispiele für Cellulosederivate werden heute im Markt zu Preisen in der Grössenordnung von Fr. 12.--/kg angeboten.

- 25 Caprolacton kann ohne Weichmacher bei 120 °C verarbeitet werden, ist teilkristallin mit einem Schmelzpunkt zwischen 60 und 80 °C und einer glasigen Erstarrung bei -50 °C. Die mechanischen Eigenschaften sind vergleichbar mit denjenigen von low density-Polyethylen. Die maximale Wasseraufnahme bei 20 °C ist < 0,01 Gewichtsanteil, zudem ist Caprolacton biologisch abbaubar. Die Preise bewegen sich in der Grössenordnung von Fr. 10.-- bis Fr. 12.--/kg.

- 30 Polyhydroxy-Buttersäure/Hydroxyvaleriansäure-Copolymere sind thermoplastisch verarbeitbar, weisen gute mechanische Eigenschaften sowie niedrige Wasseraufnahme von < 0,01 Gewichtsanteile auf und sind zudem gut biologisch abbaubar. Der relativ hohe Preis von Fr. 30.-- bis Fr. 50.--/kg limitiert hingegen den Einsatz dieser Polymere.

- 35 Dasselbe trifft für Poly-Milchsäure zu, die, obwohl thermoplastisch gut verarbeitbar, gute mechanische Eigenschaften aufweisend sowie biologisch abbaubar, kaum zum Einsatz kommt, da deren Preis in der Grössenordnung von Fr. 1'000.-- bis Fr. 3'000.--/kg liegt.

- Als hydrophobes Protein wird Zein vorgeschlagen, das thermoplastisch verarbeitbar ist mit 0,2 Gewichtsanteilen von Laurinsäure oder Diaethyltartrat bei 130 °C. Zein ist im weiteren biologisch abbaubar, und die Kosten liegen in der Grössenordnung von Fr. 20.-- bis Fr. 30.--/kg. Ein Nachteil von Zein liegt in der relativ hohen Wasseraufnahme, die deutlich über 0,1 Gewichtsanteile liegt.

Schlussendlich sei noch Polyvinylalkohol genannt, bekannt unter dem Markennamen Moviol, wobei vorteilhafterweise das zur Herstellung verwendete Polyvinylacetat 88%ig hydrolysiert wird.

- Wie bereits oben erwähnt, ist es möglich, zwei verschiedene Gruppen von Phasenvermittlern zu verwenden. Zum einen werden Phasenvermittler vorgeschlagen, die sowohl verträglich sind gegenüber thermoplastisch verarbeitbarer Stärke und gleichzeitig gegenüber dem hydrophoben Polymeren. Aufgrund der unterschiedlichen Kohäsionsenergiedichten von Stärke und den hydrophoben Polymeren kommen nur Block-Copolymere in Frage, und zwar solche, die aus einem in Stärke löslichen Block und aus einem in der hydrophoben Polymerphase löslichen Block bestehen. Wesentlich dabei ist natürlich, dass der Phasenvermittler ebenfalls biologisch abbaubar ist und thermoplastisch einwandfrei verarbeitet werden kann. Als Beispiel hierzu sei ein Polycaprolacton/Polyvinylalkohol-Copolymer genannt. Anteilmässig kann ein derartiger Phasenvermittler bis zu 100%, bezogen auf das Gewicht des hydrophoben Polymers, beigefügt werden, vorzugsweise aber werden nur in der Grössenordnung von 5 bis 50Gew% eines derartigen Polymers für die Herstellung der erfindungsgemässen Polymermischung verwendet.

- Die andere Gruppe von Phasenvermittlern umfasst Reaktionsprodukte zwischen einem weiteren biologisch abbaubaren Polymeren mit der Stärke, das gegenüber der Stärke reaktive Gruppen aufweist und das verträglich ist mit der hydrophoben Polymerphase, wobei diese reaktiven Gruppen beispielsweise Epoxygruppen oder auch Säureanhydridgruppen umfassen können. Diese reaktiven Gruppen reagieren nun mit einem Teil der Stärke und bilden so in der Polymermischung den Phasenvermittler, der für die molekulare

Kopplung der beiden Phasen verantwortlich ist.

Ein derartiger Phasenvermittler kann wiederum bis zu 100Gew%, bezogen auf das Gewicht des hydrophoben Polymers, in der Polymermischung anwesend sein, wobei die Polymermischung vorzugsweise einen Phasenvermittleranteil von 5 bis 50Gew%, bezogen auf das Gewicht des hydrophoben Polymers, umfasst.

Das für die Herstellung dieser Art Phasenvermittler verwendete weitere Polymer kann dabei ein hydrophobes Polymer sein, entnommen der oben angeführten Liste für hydrophobe Polymere, die in der Polymermischung Verwendung finden. Dabei wird eines der angeführten Polymeren mit reaktiven Gruppen versehen, wie beispielsweise mit Epoxidgruppen oder mit Säureanhydridgruppen, die dann beim Herstellen der Polymermischung mit der Stärke reagieren. Im Prinzip wäre es natürlich denkbar, dass das hydrophobe Polymer gänzlich durch ein derartiges weiteres Polymer ersetzt wird, womit schlussendlich die Polymermischung nur aus thermoplastisch verarbeitbarer Stärke und dem Phasenvermittler bestehen würde.

Das Einführen der reaktiven Gruppen erfolgt dabei, indem auf einem hydrophoben Polymeren, wie beispielsweise einem Polymeren gemäss der oben angeführten Liste, mittels Vinylpolymerisation oder Kondensation die reaktiven Gruppen aufgepropft werden, wobei dies für die Epoxidgruppen mittels eines Glycidäthers erreicht wird und für Säureanhydridgruppen beispielsweise mit Bernsteinsäureanhydrid. Selbstverständlich ist es aber auch möglich, andere reaktive Gruppen vorzusehen, die mit den Stärkemolekülen reagieren können.

Demgegenüber ist es aber auch möglich, einen erfindungsgemäss definierten Polymerblend herzustellen, bei dessen Herstellung auf das Verwenden eines extern zugesetzten Phasenvermittlers verzichtet werden kann, indem sich der Phasenvermittler während der Herstellung der Polymermischung von selbst einstellt. Dabei wird erfindungsgemäss vorgeschlagen, dass als hydrophobes Polymer ein Polymer mit in seinen Molekülketten eingebauten Estergruppen verwendet wird, welche Estergruppen bei erhöhter Temperatur nach Zerfall reaktiv werden und sowohl Umesterung des hydrophoben Polymers bewirken als auch, teilweise als quasi weiteres Polymer auftretend, mit einem Teil der Stärke bzw. der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke reagieren. Die Reaktionsprodukte der so mit der Stärke reagierenden Molekülketten bilden dann den Phasenvermittler, der erneut für die molekulare Kopplung der beiden Phasen verantwortlich ist. Natürlich wäre es theoretisch möglich, wenn sämtliche Molekülketten des hydrophoben Polymers mit der Stärke reagieren würden, doch kann in der Regel davon ausgegangen werden, dass die Umesterungsreaktion der Veresterungsreaktion mit der Stärke vorgezogen wird, wodurch nur ein Teil des hydrophoben Polymers zum Phasenvermittler umgesetzt wird. Erneut wird im schlussendlich hergestellten Polymerblend der Phasenvermittler in der Grössenordnung von ca. 5 bis 50Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des hydrophoben Polymers, anwesend sein.

Als Beispiel hierzu sei Polycaprolacton genannt, welches in den Molekülketten Estergruppen enthält, welche beispielsweise bei einer Temperatur von ca. 190 °C vermutlich die obgenannte Umesterungsreaktion mit der Stärke eingehen können.

Verallgemeinernd ergibt sich insbesondere aus dem oben Ausgesagten, dass in der erfindungsgemässen Polymermischung der Phasenvermittler durch Stärke bzw. thermoplastisch verarbeitbare Stärke mit aufgepropftem aliphatischem Polyester gebildet werden kann, beispielsweise erhalten durch Umsetzung von Polycaprolacton mit der Stärke. Dabei hat es sich gezeigt, dass, je mehr Stärke mit aufgepropftem Polyester vorhanden ist, um so stärker die Wasserresistenz der Polymermischung erhöht werden kann.

Die erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polymermischungen können selbstverständlich mit x-beliebigen Additiven, Zusätzen, Füllstoffen, Pigmenten etc. versetzt werden, wie sie allgemein bei Polymeren, wie insbesondere bei thermoplastisch verarbeitbaren Kunststoffen, bekannt sind. Da deren Einsatz stark verwendungsabhängig ist und zudem derartige Zusätze aus der Praxis bestens bekannt sind, wird auf deren Verwendung im Zusammenhang mit den erfindungsgemäss definierten Polymermischungen, mit der Ausnahme von Weichmachern, nicht näher eingegangen. Es versteht sich von selbst, dass bei der Forderung von biologischer Abbaubarkeit der Polymermischungen dieser Eigenschaft selbstverständlich beim Einsatz derartiger Zusätze und Additive ebenfalls die nötige Beachtung geschenkt werden muss, ansonsten natürlich die biologische Abbaubarkeit darunter leiden würde.

Als Additiv erwähnenswert ist insbesondere das Zumischen eines Weichmachers, der mit dem hydrophoben Polymer kompatibel ist und vorzugsweise dessen Schmelzviskosität erniedrigt. Einerseits liegt der Vorteil eines Weichmachers darin, dass das hydrophobe, biologisch abbaubare Polymer durch den Weichmacher weniger spröde ist und zudem bei der Herstellung des Polymerblends die quasi Einkapsulierung der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke durch die hydrophobe Phase durch die Herabsetzung von der Viskosität begünstigt wird.

Für die Herstellung der oben erwähnten erfindungsgemässen, biologisch abbaubaren Polymermischungen eignet sich insbesondere das Verfahren gemäss dem Wortlaut nach Anspruch 16.



Bevorzugte Ausführungsvarianten des erfindungsgemässen Verfahrens sind in den abhängigen Ansprüchen 17 bis 24 charakterisiert.

Für die Herstellung der erfindungsgemässen, biologisch abbaubaren Polymermischung kann entweder von nativer Stärke ausgegangen werden oder aber von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke, wie beispielsweise definiert in der internationalen Patentanmeldung WO90/05161.

Im Falle, dass von nativer Stärke ausgegangen wird, muss diese zunächst unter Zuhilfenahme mindestens eines Plastifizier- oder Quellmittels aufgeschlossen werden, wobei für dieses Aufschliessen die native Stärke einen Wassergehalt von  $< 10\%$ , besser  $< 6\text{Gew}\%$ , aufweisen sollte. Allerdings kann ein gewisser Wassergehalt in der genannten Grössenordnung von bis zu  $6\text{Gew}\%$  für das Aufschliessen der nativen Stärke, beispielsweise mit Glycerin oder Sorbitol, durchaus vorteilhaft sein. Anschliessend wird die so hergestellte Mischung zur Bildung der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke aufgeschmolzen und mechanisch gemischt, wobei nun der Wassergehalt jedoch auf unter  $1\text{Gew}\%$ , vorzugsweise  $< 0,5\text{Gew}\%$ , bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, zu reduzieren ist und anschliessend das Mischen bis zum Erreichen einer homogenen Masse weitergeführt wird.

Die thermoplastisch verarbeitbare Stärke wird nun zusammen mit mindestens einem biologisch abbaubaren hydrophoben Polymeren, das thermoplastisch verarbeitbar ist, und einem Phasenvermittler bzw. einem Dispergiermittel oder einem in der hydrophoben Polymerphase löslichen weiteren Polymeren mit gegenüber Stärke reaktiven Gruppen in der Schmelze gemischt, wobei vor oder beim Mischen der genannten Komponenten der Wassergehalt auf unter  $1,0\text{Gew}\%$ , besser  $< 0,5\text{Gew}\%$ , bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, reduziert wird, um so die erfindungsgemäss definierte, biologisch abbaubare Polymermischung zu erhalten, wobei im Falle der Verwendung eines weiteren Polymeres der Phasenvermittler in der Polymermischung durch Reaktion dieses weiteren Polymeres mit einem Teil der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke gebildet wird.

Dass die Polymerblend-Herstellung im wesentlichen unter Ausschluss von Wasser erfolgt, ist wichtig, da ansonsten die Dispergierung der Stärke im hydrophoben Polymer unter Wirkung des Phasenvermittlers nicht richtig zustandekommt. So reagieren beispielsweise die Säureanhydridgruppen bei Anwesenheit von Wasser nicht mit der Stärke zur Bildung des Phasenvermittlers, sondern hydrolisieren. Damit wird aber die Bildung des Phasenvermittlers verhindert, womit, wie erwähnt, ein einwandfreies Dispergieren verunmöglicht wird. Das Vorliegen einer weitgehendst einwandfreien Dispersion im Polymerblend ist aber eine Voraussetzung für die erfindungsgemäss geforderten, guten mechanischen Eigenschaften der Mischung. Zudem besteht die Gefahr der Blasenbildung bei der Verarbeitung der Polymermischung. Ein Nachtrocknen des Polymerblends nach dessen Herstellung ist nicht dazu geeignet, eine infolge Feuchtigkeit fehlerhaft hergestellte Polymermischung nachträglich zu verbessern.

Für die Herstellung der erfindungsgemässen Polymermischung können bis zu  $70\text{Gew}\%$ , bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, an thermoplastisch verarbeitbarer Stärke verwendet werden, um sicherzustellen, dass, wie oben gefordert, das hydrophobe Polymer immer noch weitgehendst als kontinuierliche Phase vorliegt. Die restlichen Anteile in der erfindungsgemässen Polymermischung werden einerseits durch das hydrophobe Polymer eingenommen und andererseits durch den Phasenvermittler, welcher, bezogen auf das Gewicht der hydrophoben Polymerphase, 2 bis  $100\text{Gew}\%$ , vorzugsweise 5 bis  $50\text{Gew}\%$ , ausmachen kann. Entsprechend werden bei der Herstellung der Polymermischung entweder 2 bis  $100\text{Gew}\%$ , bezogen auf das Gewicht der hydrophoben Polymerphase, von einem Phasenvermittler zugesetzt oder aber dieselben Gewichtsprozent eines weiteren Polymeren, das die reaktiven Gruppen umfasst, um durch Reaktion mit Teilen der Stärke den Phasenvermittler in der Polymermischung zu bilden.

Währenddem für die Herstellung der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke die Stärke mit dem Quell- oder Plastifiziermittel in einem Temperaturbereich in der Grössenordnung von  $150$  bis  $190^\circ\text{C}$  gemischt wird, erfolgt das Mischen der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke mit dem hydrophoben Polymeren und dem Phasenvermittler resp. dem weiteren Polymeren in einem Temperaturbereich in der Grössenordnung von  $150$  bis  $230^\circ\text{C}$ . Die zu wählende Mischtemperatur richtet sich dabei im wesentlichen nach der Verarbeitungstemperatur des gewählten hydrophoben Polymeres, weshalb beispielsweise bei der Verwendung von Cellulosederivaten eher eine Temperatur in der Grössenordnung von  $190$  bis  $220^\circ\text{C}$  verwendet wird, währenddem bei Verwendung von Polycaprolacton die Herstellung der erfindungsgemässen Polymermischung vorzugsweise in einem Bereich von ca.  $150^\circ\text{C}$  bis  $190^\circ\text{C}$  erfolgt. In bezug auf die zu verwendenden hydrophoben Polymeren sei auf die im Zusammenhang mit der Charakterisierung der erfindungsgemässen Polymermischungen angeführte Liste betreffend geeignete hydrophobe Polymere verwiesen.

Ebenfalls, wie bereits bei der Charakterisierung der verschiedenen erfindungsgemässen Polymermischungen angeführt, können grundsätzlich Polymermischungen mit zwei verschiedenen Arten von Phasenvermittlern erzeugt werden. Gemäss einer ersten Variante wird die thermoplastisch verarbeitbare Stärke mit

vorzugsweise 5 bis 50Gew%, bezogen auf das Gewicht des hydrophoben Polymeres, von einem Block-Copolymeren als Phasenvermittler versetzt, welcher Phasenvermittler mindestens aus einem in der Stärkephase löslichen Block und einem in der hydrophoben Polymerphase löslichen Block besteht, wie beispielsweise ein Polycaprolacton/Polyvinylalkohol-Copolymer, wobei schlussendlich, zusammen mit dem Phasenvermittler, das mindestens eine hydrophobe Polymer, wie beispielsweise Polycaprolacton, beigemischt wird. Selbstverständlich können auch andere Phasenvermittler als der obgenannte verwendet werden, wie beispielsweise teilhydrolysiertes Polyvinylacetat oder ein Polyvinylacetat/Polyvinyl-Pyrrolidyn-Blockcopolymer, wesentlich dabei ist, dass der verwendete Phasenvermittler mindestens je einen Block enthält, der je in einer der beiden Phasen löslich ist.

Im anderen Falle werden entweder zunächst auf einem hydrophoben Polymer, geeignet für die Herstellung der erfindungsgemässen Polymermischung, mittels Vinylpolymerisation oder Kondensation durch Umsetzen mit einem Glycidyläther oder mindestens einem aliphatischen Di- oder Polycarbonsäureanhydrid, wie beispielsweise Bernsteinsäureanhydrid, die reaktiven Gruppen aufgepropft, wobei das so gebildete weitere Polymer zusammen mit dem hydrophoben Polymer und thermoplastisch verarbeitbarer Stärke in der Schmelze bei einem Wassergehalt von < 0,5, vorzugsweise < 0,1%, intensiv gemischt werden. Oder aber es wird ein hydrophobes Polymer verwendet, mit in seinen Molekülketten eingebauten Estergruppen, welche Estergruppen bei erhöhter Temperatur nach Zerfall reaktiv werden und sowohl zu einer Umesterung des hydrophoben Polymeres führen als auch, intermediär als weiteres Polymer auftretend, teilweise mit einem Teil der Stärke bzw. der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke zur Bildung des Phasenvermittlers reagieren. Entsprechend wird ein hydrophobes Polymer mit in seinen Molekülketten eingebauten Estergruppen ebenfalls mit der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke in der Schmelze und mit dem oben erwähnten tiefen Wassergehalt intensiv gemischt. Dieses Mischen erfolgt beispielsweise in einer kunststoffverarbeitenden Vorrichtung bzw. Maschine, wie einem Knetzer oder einem Extruder, wobei bei diesem Mischvorgang die reaktiven Gruppen des genannten weiteren Polymeres bzw. die zerfallenden eingebauten Estergruppen mit einem Teil der Stärke bzw. der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke für die Herstellung des Phasenvermittlers reagieren. Wesentlich ist dabei, dass es sich bei Verwendung eines weiteren Polymeren mit den reaktiven Gruppen um ein Polymer handelt, das weitgehendst in der hydrophoben Polymerphase löslich ist resp. mit dieser gut mischbar ist. Bei Verwendung eines Polymeren mit in seinen Molekülketten eingebauten Estergruppen ergibt sich dies von selbst.

Für die Herstellung eines weiteren Polymeren kann beispielsweise von Aethylcellulose ausgegangen werden, welche mit Oelsäure gemischt wird oder generell mit einer ungesättigten Fettsäure bzw. einem entsprechenden Triglycerid. Mittels radikalischer Reaktion der Vinylgruppen werden der Aethylcellulose die Maleinsäure-Anhydridgruppen aufgepropft, welche, wie oben erwähnt, befähigt sind, mit der Stärke zu reagieren, um so den Phasenvermittler zu bilden.

Als Beispiel für ein hydrophobes Polymer mit in seinen Molekülketten eingebauten Estergruppen sei Polycaprolacton erwähnt, dessen Estergruppen ab einer gewissen Temperatur Umesterungsreaktionen mit der Stärke zulassen.

Gemäss einer weiteren Ausführungsvariante der Erfindung ist es möglich, eine erfindungsgemässe Polymermischung durch Mischen von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke mit einem hydrophoben Polymer herzustellen, das wenigstens nahezu ausschliesslich aus Makromolekülen besteht, die gegenüber der Stärke reaktive Gruppen aufweisen. In diesem Falle sind das hydrophobe Polymer und der Phasenvermittler in der erfindungsgemässen Polymermischung weitgehendst identisch. Allerdings muss natürlich auch in diesem Falle das hydrophobe Polymer bzw. der Phasenvermittler in der Polymermischung einen derartigen Anteil aufweisen, dass, wie erfindungsgemäss gefordert, die Stärke nach wie vor als disperse Phase vorliegt mit dem hydrophoben Polymer bzw. dem Phasenvermittler als kontinuierliche Phase, wobei durch die Bindungen zwischen dem hydrophoben Polymeren und einem Teil der Stärkemoleküle die molekulare Kopplung der beiden Phasen gegeben ist.

Um auf das oben erwähnte Beispiel der mittels Oelsäure umgesetzten Aethylcellulose zurückzukommen, wird entsprechend für die Herstellung des Polymerblends ausschliesslich Aethylcellulose verwendet, welche angehängte Maleinsäureanhydridgruppen umfasst. Je nach gewählter Verarbeitungstemperatur, Mischungsverhältnis und Verarbeitungsdauer wird entsprechend mehr oder weniger Phasenvermittler gebildet, wobei, wie erwähnt, in jedem Falle zu beachten ist, dass die Stärke nach wie vor als disperse Phase vorliegt. Unter die Betrachtungsweise, dass das hydrophobe Polymer und das weitere Polymer weitgehendst identisch sind, kann natürlich auch derjenige Fall gereiht werden, wo, wie erwähnt, das hydrophobe Polymer in seinen Molekülketten eingebaute Estergruppen enthält.

Gemäss einer weiteren Variante des erfindungsgemässen Verfahrens hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das hydrophobe Polymer vor dem Mischen mit der Stärke bzw. der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke mit einem Weichmacher versetzt wird. Dabei ist es vorteilhaft, wenn der gewählte



Weichmacher wenigstens weitgehendst nur mit dem hydrophoben Polymer kompatibel ist, d.h. nur in der hydrophoben Phase löslich ist. Im weiteren hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der gewählte Weichmacher die Schmelzviskosität des hydrophoben Polymers erniedrigt. Es liegt die Vermutung nahe, dass die Bildung einer Dispersion mit der Stärke als disperse Phase und mit dem hydrophoben Polymer als kontinuierliche Phase zusätzlich begünstigt wird, wenn das hydrophobe Polymer mit einem Weichmacher versetzt ist, der dessen Schmelzviskosität erniedrigt. In der Regel bildet bekanntlich die Phase mit der geringeren Viskosität in einer Dispersion die kontinuierliche Phase.

Auch im Zusammenhang mit den erfindungsgemäss definierten Verfahren wird auf die Darstellung von gefüllten, eingefärbten, verstärkten etc. Polymeren verzichtet, da die Darstellung derartiger Polymermischungen in der kunststoffverarbeitenden Industrie bestens bekannt sind.

Die vorab erfindungsgemäss definierten, biologisch abbaubaren Polymermischungen eignen sich sowohl für Spritzguss- wie auch für Extrusionsanwendungen, wobei an dieser Stelle speziell auf die Herstellung von Ein- oder Mehrschichtfolien verwiesen wird. Dabei besteht mindestens eine Schicht einer derartigen Folie aus einer Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 bis 15. Denkbar ist also eine Einschichtfolie, gänzlich hergestellt aus einer erfindungsgemässen Polymermischung, oder aber beispielsweise eine Dreischichtfolie, umfassend eine zentrale Mittelschicht, hergestellt beispielsweise ausschliesslich aus thermoplastisch verarbeitbarer Stärke, währenddem die beiden äusseren, die Stärkeschicht überdeckenden Schichten aus einer Polymermischung, wie erfindungsgemäss definiert, hergestellt sein können. Damit kann eine weitgehendst wasserresistente Folie hergestellt werden, die insgesamt 80Gew% oder sogar mehr aus thermoplastisch verarbeitbarer Stärke besteht und die insgesamt den geforderten Ansprüchen an biologische Abbaubarkeit entspricht.

Die Erfindung wird nun anschliessend teilweise unter Bezug auf die beigefügten Figuren und anhand von theoretischen Ueberlegungen und praktischen Beispielen näher erläutert.

Die beigefügten Figuren zeigen dabei:

- Fig. 1 schematisch dargestellt, die Morphologie einer erfindungsgemässen Polymermischung;
- Fig. 2 schematisch dargestellt, den Mechanismus der Phasenvermittlung in einer erfindungsgemässen Polymermischung;
- Fig. 3 schematisch dargestellt, ein repräsentatives Spannungs/Dehnungsdiagramm für die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften von mittels erfindungsgemässer Polymermischung hergestellten Prüfkörpern;
- Fig. 4 und 5 Molekulargewichtsverteilungen von Polycaprolacton - unvorbehandelt und vorbehandelt durch Umesterung;
- Fig. 6 die biologische Abbaubarkeit einer erfindungsgemässen Polymermischung im Vergleich zu Cellulose; und
- Fig. 7 die biologische Abbaubarkeit von Cellulose im Vergleich zu verschiedenen, sogenannt biologisch abbaubaren Polymeren.

Zunächst soll unter Bezug auf die Figuren 1 und 2 noch einmal kurz auf die grundsätzliche Problematik bzw. auf die Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung eingegangen werden, welche zur Darstellung der erfindungsgemäss definierten Polymermischungen geführt hat.

Die Inkompatibilität der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke mit hydrophoben Polymeren kann, wie schematisch in Fig. 1 dargestellt, genutzt werden, um sie in einer Matrix aus einem hydrophoben Material zu dispergieren. Bei dieser Struktur ist zu erwarten, dass die Quellung der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke bei Lagerung unter Wasser bzw. die Wasserdampfsorption wirksam eingeschränkt werden kann. Die schematische Darstellung der Morphologie einer erfindungsgemässen Polymermischung zeigt einerseits die thermoplastisch verarbeitbare Stärke 1 als disperse Phase und das hydrophobe Polymer 2 als kontinuierliche Phase.

Die dabei auftretende Grenzfläche 3 ist stark vergrössert und schematisch in Fig. 2 dargestellt. Die disperse Verteilung der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke 1 im hydrophoben Polymer 2 wird unter Wirkung des Phasenvermittlers 4 ermöglicht, welcher Phasenvermittler 4 ein mit der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke 1 mischbares Segment 6 umfasst sowie ein mit dem hydrophoben Polymeren 2 mischbares Segment 5. Die Phase mit der geringeren Viskosität bildet dabei in der Regel die kontinuierliche Phase, weshalb es gegebenenfalls angezeigt ist, dem hydrophoben Polymer ein viskositätsverminderndes Additiv zuzusetzen, wie beispielsweise einen Weichmacher. Dabei ist es vorteilhaft, wenn dieser Weichmacher nur mit der hydrophoben Phase kompatibel ist, um so die Viskositätserniedrigung gezielt in der hydrophoben Phase zu bewirken.

Die exakte Teilchengrösse der einzelnen Phasen, wie in Fig. 1 dargestellt, wird durch das rheologische Verhalten der einzelnen Phasen, die Art des Mischvorganges und durch die Grenzflächenenergie bestimmt. Aufgrund der thermodynamisch bedingten Inkompatibilität der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke mit

dem hydrophoben Polymer findet an der Phasengrenze nur eine geringe Mischung der beiden Polymere statt, was in der Regel zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften einer Mischung der beiden Substanzen führt. Es ist aus diesem Grunde notwendig, dass eine ausreichende mechanische Koppelung der beiden Phasen bzw. eine geringe Grenzflächenenergie erreicht wird, was durch die Verwendung des in Fig. 2 schematisch dargestellten Blockcopolymeren bzw. Phasenvermittlers erreicht werden kann. Dieser Phasenvermittler durchdringt die Phasengrenze 3. In der Regel bestehen diese Phasenvermittler aus zwei Blöcken, die jeweils mit einem der beiden Polymere ausreichend kompatibel sind.

Anhand der nachfolgenden Beispiele soll nun die Darstellung von erfindungsgemäss definierten Polymermischungen näher erläutert werden, wobei die oben angeführten grundsätzlichen, theoretischen Ueberlegungen berücksichtigt werden, um die aufgabengemäss geforderten guten Eigenschaften einer thermoplastisch verarbeitbaren, biologisch abbaubaren Polymermischung zu erhalten.

#### 1. Polymermischung aus Cellulose-Acetat-Butyrat und thermoplastisch verarbeitbarer Stärke.

Als Celluloseester wurde Celluloseacetat/Butyrat (ZAB) zusammen mit thermoplastisch verarbeitbarer Stärke (TPS) in einem Brabenderknetzer bei 160 °C bei verschiedenen Mischungsverhältnissen gemischt. Dabei wurde als TPS eine Stärke verwendet, welche mit 30Gew% Glycerin umgesetzt worden ist, und zwar gemäss den Verarbeitungsbedingungen, wie beispielsweise in der WO90/05161 oder in der WO91/16375 offenbart. Als Celluloseacetat-Butyrat-Mischester wurde Tenite-Butyrat 525 der Firma Eastman Kodak verwendet.

Zunächst wurden die beiden Polymere ohne irgendwelche Zusätze im Bereich von 30 Volumenanteilen ZAB bis 80 Volumenanteile ZAB und der Rest TPS gemischt und anhand von daraus hergestellten Pressplatten die Quellung in Wasser untersucht sowie anhand von Prüfkörpern Zugversuche durchgeführt. Dabei hat es sich gezeigt, dass ab etwa 55 Volumenprozent ZAB die Quellung nur noch gering war und zudem die Prüfkörper eine Gewichtszunahme erfahren haben, was darauf schliessen lässt, dass die TPS-Phase nicht mehr aus den Prüfkörpern extrahiert werden konnte.

Die bei den Zugversuchen ermittelten Werte für Dehnung bei Bruch und Brucharbeit sind der nachfolgenden Tabelle 1.1 zu entnehmen. Dabei ist zu erkennen, dass in Abhängigkeit vom Volumenanteil des ZAB die Brucharbeit und die Bruchdehnung bei etwa 50 bis 60 Volumenanteil ZAB ein Minimum durchläuft, wobei die Brucharbeit bei 80 Volumenanteilen um etwa das Zwanzigfache zunimmt. Daraus kann gefolgert werden, dass in diesem Bereich der Uebergang von TPS zu ZAB als kontinuierliche Phase liegt. Bei der einfachen Mischung von TPS und ZAB wird somit lediglich eine drastische Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften erreicht; dies liegt zweifellos an der ungenügenden Dispergierung der TPS-Phase in der ZAB-Matrix und einer sehr geringen mechanischen Koppelung der Phasen.

Tabelle 1.1

Volumenanteil ZAB (% V/V <sub>ges</sub> )	Dehnung bei Bruch (%)	Brucharbeit (kJ/mm <sup>2</sup> )
30%	10%	10
40%	10%	37
50%	8%	35
60%	4%	28
70%	6%	66
80%	37%	800

Brucharbeit und Bruchdehnung von TPS/ZAB Blends in Abhängigkeit des ZAB Volumenanteils; hergestellt bei 160 °C Knettemperatur, Zugversuche an 0,3mm Pressplatten durchgeführt.

Da bei inkompatiblen Polymermischungen die kontinuierliche Phase von der Komponente mit der geringeren Viskosität gebildet wird, wie in unserem Fall vom hydrophoben Polymer bzw. dem ZAB, wurde nun der Mischung ein Weichmacher zugesetzt, der nur mit der ZAB-Phase kompatibel ist und somit selektiv deren Viskosität verringert. Auf diese Weise soll eine bessere Dispergierung der TPS-Phase erreicht werden. Als Weichmacher wurde wegen seiner biologischen Abbaubarkeit Acetyl-tri-Ethyl-Zitrat (ATZ) verwendet. Mischungen wurden mit einem TPS Volumenanteil von 40% unter Variation des Volumenverhältnisses ATZ/ZAB hergestellt, und die erzielten mechanischen Eigenschaften sind in der nachfolgenden Tabelle 1.2 dargestellt:

Tabelle 1.2

Vol.ant.ATZ (% V/V <sub>ges</sub> )	Vol.ant.ZAB (% V/V <sub>ges</sub> )	Bruchdehn. (%)	Brucharbeit (kJ/mm <sup>2</sup> )
8.3%	91.7%	40%	670
20%	80%	50%	620
25%	75%	61%	450
33%	67%	61%	270
42%	58%	70%	160

Brucharbeit und Bruchdehnung von TPS/ZAB/ATZ Blends in Abhängigkeit des Volumenanteils von ATZ in der ATZ/ZAB/Phase, Mischungen hergestellt bei 160 °C Knettemperatur, Zugversuche an 0,3mm Pressplatten durchgeführt.

Bei 8,3 ATZ in der ZAB-Phase wird bereits eine Erhöhung der Brucharbeit um das Zwanzigfache gegenüber einer Probe ohne ATZ-Anteil, aber sonst gleichem TPS-Anteil (40Vol%) erreicht, wobei das Material bis zu 70% gedehnt werden kann. Anhand einer Rasterelektronen-Mikroskopieaufnahme der Polymermischungen mit einem ATZ-Anteil von 25Vol% in der ZAB-Phase konnte nachgewiesen werden, dass die gewünschte Morphologie erreicht wurde und ZAB die kontinuierliche Phase bildet. Allerdings konnte der Aufnahme der Polymermischung entnommen werden, dass die Grösse der TPS-Mikrophasen nach wie vor beachtlich ist und die erreichte Dispergierung ungenügend ist. Dies zeigt sich auch aus Tabelle 1.2, wo unter einem Volumenanteil von 75% ZAB die mechanischen Eigenschaften ungenügend sind.

Eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften konnte nun erreicht werden, indem, wie erfindungsgemäss vorgeschlagen, ein Phasenvermittler in die Polymermischung eingebaut wurde. Bei der Herstellung der erfindungsgemässen Polymermischung aus ZAB und TPS wurde epoxydiertes Sojabohnenöl beigelegt, das gleichzeitig als Weichmacher für die ZAB-Phase dient. Die gemessenen mechanischen Eigenschaften für Proben mit 40 Gewichtsanteilen TPS sind in der Tabelle 1.3 dargestellt.

Tabelle 1.3

Vol.ant.ESO (% V/V <sub>ges</sub> )	Vol.ant.ZAB (% V/V <sub>ges</sub> )	Bruchdehn. (%)	Brucharbeit (kJ/mm <sup>2</sup> )
8.3%	91.7%	20%	600
20%	80%	53%	620
25%	75%	92%	880
33%	67%	93%	790
42%	58%	94%	600

Brucharbeit und Bruchdehnung eines Blends aus (1) 40% V/V<sub>ges</sub> TPS, (2) 60% V/V<sub>ges</sub> ZAB/EOS, die Volumenanteile in der Tabelle beziehen sich auf die ZAB/EOS-Phase, Brucharbeit und Dehnung wurden an 0,3mm Pressplatten bestimmt, Blend bei 160 °C im Brabender-Kneter hergestellt.

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, dass durch Zusetzen von epoxydiertem Sojabohnenöl im Vergleich zu ATZ die Brucharbeit deutlich gesteigert werden kann. Eine REM-Aufnahme der so hergestellten Polymerblends zeigt zudem, dass die Mikrophasen der TPS wesentlich kleiner sind und nur noch eine Grösse von etwa 3 bis 4µm haben im Gegensatz zu den TPS-Mikrophasen in Blends, enthaltend ATZ, wo die Grösse dieser Phasen teilweise bei 15µm liegt. Gegenüber den Blends mit ATZ als Weichmacher kann somit bei Verwendung von epoxydiertem Sojabohnenöl eine Reduktion des Durchmessers der dispergierten TPS-Mikrophasen um einen Faktor 3 bis 4 erreicht werden. Dies bedeutet wiederum eine Zunahme der gesamten Grenzfläche zwischen den beiden Phasen um denselben Faktor 3 bis 4. Da selbst bei optimaler Wahl der Schmelzviskositäten von zwei inkompatiblen Blends kaum eine mechanische Dispergierung auf dieser Längenskala erreicht werden kann, muss also angenommen werden, dass das epoxydierte Sojabohnenöl zusätzlich zu seiner Funktion als Weichmacher von ZAB eine Herabsetzung der Grenzflächenenergie zwischen den beiden Phasen bewirkt hat. Dies kann nur dadurch erreicht worden sein, indem die Epoxydgruppen teilweise mit Stärkemolekülen reagiert haben und somit den erfindungsgemäss beanspruchten Phasenvermittler erzeugt haben.

Die besten mechanischen Eigenschaften wurden mit einem Blend, bestehend aus 40% TPS, 15% epoxydiertem Sojabohnenöl und 45% ZAB (Volumenanteil) erzielt, wobei die Bestimmung des Quel-

lungsgrades anhand von Pressplatten 0,3mm Dicke nach 24° Lagerung in Wasser ein stabiles Verhalten ergab, d.h. die Platten sind nicht zerfallen. Die Quellung betrug lediglich 9%, womit das Ziel erreicht worden ist, dass TPS in einer Matrix aus einem hydrophoben Polymer eingeschlossen worden ist.

Dieser so hergestellte Polymerblend kann praktisch zu 100% aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden, womit ein Werkstoff entwickelt worden ist, dessen Komponenten weitgehendst biologisch abbaubar sind.

Bei der Herstellung von Polymermischungen aus Cellulose-Acetat-Butyrat-Mischester und thermoplastisch verarbeitbarer Stärke konnte also gezeigt werden, dass bei Wahl eines geeigneten Phasenvermittlers Blends mit guten mechanischen Eigenschaften erhalten werden, wobei die geforderte Morphologie, d.h. eine Einkapsulierung der TPS-Phase in die ZAB-Matrix erreicht wurde. Formteile aus diesem Werkstoff bleiben bei Lagerung unter Wasser stabil und weisen lediglich eine sehr beschränkte Quellung auf. Besonders mit epoxidiertem Sojabohnenöl konnte ein Blend mit ausgezeichneten Eigenschaften hergestellt werden. Dabei wurde eine Morphologie erhalten, die sich durch eine Grösse der TPS-Mikrophasen unterhalb 2 bis 3µm auszeichnet. Es ist daher, wie oben erwähnt, anzunehmen, dass das epoxidierte Sojabohnenöl nicht nur die Viskosität der ZAB-Phase beeinflusst, sondern auch eine gewisse Herabsetzung der Grenzflächenenergie zwischen den beiden Phasen bewirkt. Eine chemische Reaktion (Ätherbildung) der Epoxidgruppen mit der Stärke ist also anzunehmen. An der Phasengrenze ist somit eine chemische Modifikation der Stärke erfolgt, womit eine gewisse Kompatibilität mit der ZAB-Phase bewirkt worden ist.

## 2. Polymerblend, hergestellt aus thermoplastisch verarbeitbarer Stärke und Polycaprolacton

Polycaprolacton (PCL) hat sich als geeignet für die Herstellung von Polymerblends mit thermoplastischer Stärke (TPS) erwiesen. Polycaprolacton ist ein Homopolymer von E-Caprolacton und ist gemäss Aussagen des Herstellers (Union Carbide) vollständig biologisch abbaubar, ungiftig und eignet sich für die Herstellung von Folien und als Polymeradditiv.

Für die Herstellung verschiedener Polymerblends wurden drei verschiedene TPS-Typen verwendet, und zwar nachfolgend bezeichnet als Glycerin-TPS, stehend für eine thermoplastisch verarbeitbare Stärke, beinhaltend 30Gew% Glycerin; als TPS-LSM 1 für eine thermoplastisch verarbeitbare Stärke, beinhaltend 15Gew% Glycerin und 15Gew% Sorbitol; sowie als TPS-LSM2 für eine thermoplastisch verarbeitbare Stärke, beinhaltend 30Gew% Sorbitol.

Alle drei TPS-Typen wurden im Verhältnis von 1 : 1 zusammen mit Caprolacton extrudiert, wobei für die durchgeführten Versuche die beiden Typen PCL 787 und PCL 767E der Union Carbide verwendet worden sind.

Um möglichst wasserfreie Bedingungen bei der Extrusion vorzufinden, wurde die thermoplastisch verarbeitbare Stärke vor dem Zusetzen des Polycaprolactons atmosphärisch entgast, womit der Wassergehalt deutlich unter 0,5Gew% zu liegen kam. Die Extrusion wurde auf einem Theysohn Doppelschraubenextruder vorgenommen, wobei für jede Mischung Proben mit verschiedenen Temperaturprofilen hergestellt worden sind. Gemittelt ist in etwa folgendes Temperaturprofil im Extruder gewählt worden: 80 bis 160° / 160 bis 170° / 180 bis 190° / 150 bis 180° / 130 bis 140° / 130°/100 bis 140°.

Der Durchsatz der verschiedenen Polymermischungen wurde zwischen 20kg/h bis 40kg/h variiert. Die Drehzahl im Extruder wurde in einem Bereich zwischen 170 und 300 Umdrehungen/min gewählt. Die eingebrachte Energie ergab somit einen Wert von ca. 270 bis 440W/kg Polymermischung. Der gemessene Wassergehalt betrug 0,26 bis 0,6Gew% H<sub>2</sub>O.

Von den mit den drei TPS-Typen und den beiden PCL-Typen hergestellten Polymermischungen wurden anschliessend Folien geblasen, wobei aufgrund des tiefen Schmelzpunktes des PCL (ca. 60°C) die Abzugswalzen zu kühlen waren oder noch besser die Folien durch Hochziehen herzustellen waren. Mit den so hergestellten Folien wurden Zugprüfungen durchgeführt, um unter anderem Reissfestigkeit und Bruchenergie zu messen. Dabei wurden die Folien sowohl nach 24 Stunden konditioniert bei Raumtemperatur geprüft als nach 24 Stunden Wasserlagerung.

Um die nachfolgend in der Tabelle 2.1 zusammengefassten Messwerte der Zugversuche besser zu interpretieren, sei zunächst auf Fig. 3 verwiesen, in welcher schematisch ein Spannungs/Dehnungsdiagramm dargestellt ist. Die in der genannten Fig. 3 verwendeten Zeichen sind in der nachfolgenden Liste definiert:

Rs	Fließgrenze
As	relative Dehnung an der Fließgrenze
Rm	Höchstspannung
Am	relative Dehnung bei Höchstspannung
Rr	Reissspannung
Ar	relative Dehnung bei Bruch

Weiter bedeuten in der nachfolgenden Tabelle 2.1

- d Dicke der Folie  
 b Breite der Folie für alle beurteilten Folien = 15,0mm  
 SO Querschnitt der Folie (Bezugsgrösse für die Spannung)  
 W Brucharbeit (proportional zur Fläche unter der Kurve gemäss Fig. 3)  
 N Identifikation der gemessenen Folienprobe

Dabei bedeutet:

- N = 1 Folie, hergestellt aus Glycerin-TPS und PCL, wobei die in der Tabelle 2.1 dargestellten Messwerte je einen Mittelwert, gemittelt über die von verschiedenen Proben gemessenen Werte darstellen, einerseits hergestellt mit den beiden PCL-Typen 787 und 767 E sowie bei den oben angeführten verschiedenen Extrusionsbedingungen.  
 N = 2 Proben aus Glycerin TPS und PCL, nach 24 Stunden Wasserlagerung.  
 N = 3 Proben aus TPS, LSM 1 und PCL, 24 Stunden konditioniert bei Raumtemperatur,  
 N = 4 Proben aus TPS, LSM 1/PCL nach 24 Stunden in Wasserlagerung,  
 N = 5 TPS, LSM 2 und PCL, konditioniert 24 Stunden bei Raumtemperatur, und  
 N = 6 TPS, LSM 2 und PCL nach 24 Stunden Wasserlagerung.

Tabelle 2.1

N	Rs N/mm <sup>2</sup>	As %	Rm N/mm <sup>2</sup>	Am %	Rr N/mm <sup>2</sup>	Ar %	d $\mu$ m	SO mm <sup>2</sup>	W J/m <sup>2</sup>	E-Mod. N/mm <sup>2</sup>
1	10,4	25,5	25,7	781	25,7	782	47,0	0,72	5,30	220
2	13,5	5,8	14,1	5,0	14,0	6,0	45,0	0,68	0,11	630
3	15,4	7,9	19,2	607	19,2	607	22,3	0,35	4,35	693
4	18,6	10,2	20,1	290	17,9	317	19,9	0,32	3,17	359
5	19,0	10,3	21,7	615	20,7	685	92,2	1,38	6,52	717
6	12,7	13,0	22,4	675	18,0	785	90,7	1,21	7,08	468

Wie aus Tabelle 2.1 ersichtlich, zeigt der Glycerinblend im trockenen Zustand eine Reissfestigkeit von ca. 25N/mm<sup>2</sup> und eine Bruchenergie von ca. 5J/m<sup>2</sup>. Nach 24 Stunden Wasserbad sinkt die Reissfestigkeit jedoch auf ca. 14N/mm<sup>2</sup> und die Bruchenergie sogar deutlich auf unter 1J/m<sup>2</sup>. Dieser massive Abfall der mechanischen Werte kann eventuell auf ein Auswaschen von Glycerin zurückzuführen sein.

Demgegenüber zeigt die Folie, hergestellt aus TPS LSM 1 und PCL in trockenem Zustand eine Reissfestigkeit von ca. 19N/mm<sup>2</sup> und eine Bruchenergie um 4J/m<sup>2</sup>. Auch im "eingeweichten" Zustand weichen die entsprechenden gemessenen Werte nur unwesentlich von den genannten ab, einzig die Bruchenergie sinkt auf ca. 3J/m<sup>2</sup>.

Die Sorbitolfolie reisst bei ca. 21N/mm<sup>2</sup> bei einer Bruchenergie von ca. 6,5N/mm<sup>2</sup>. Diese Werte verändern sich erfreulicherweise auch nach 24 Stunden Wasserbad nicht, d.h. sie nehmen eher noch zu.

Zum Vergleich sei noch erwähnt, dass Folien, hergestellt aus reinem Polycaprolacton eine Reissfestigkeit von ca. 18 bis 20N/mm<sup>2</sup> aufweisen und über eine Bruchenergie in der Grössenordnung von 7 bis 9J/m<sup>2</sup> verfügen.

Die mit thermoplastischer Stärke und Polycaprolacton im Verhältnis 1 : 1 auf einem Zweiwellenextruder hergestellten Polymermischungen eignen sich sowohl für Spritzguss, Breitschlitzextrusion als auch zum Blasen von Folien. Insbesondere die mit der Sorbitolstärke hergestellten Polymermischungen zeigen ausgezeichnete mechanische Eigenschaften, weshalb aufgrund der oben angeführten theoretischen Betrachtungen über Polymermischungen, beinhaltend zwei verschiedene Phasen, angenommen werden muss, dass sich an den Grenzflächen eine mechanische Koppelung der beiden Phasen einstellt.

Es war also zu vermuten, dass die in den Molekülketten eingebauten Estergruppen im Polycaprolacton Veresterungsreaktionen mit der thermoplastischen Stärke eingehen, womit die so reagierenden Molekülketten mit der Stärke erneut den erfindungsgemäss erwähnten Phasenvermittler bilden. Diese Vermutung wurde durch den Umstand erhärtet, dass im Polycaprolacton ab einer gewissen Temperatur Umesterungsreaktionen einsetzen, was anhand von Molekulargewichtsverteilungen nachgewiesen werden konnte. Anhand der Molekulargewichtsverteilungen in den Fig. 4 und 5 soll dieser Umstand näher erläutert werden.

In Fig. 4 ist eine differentielle Molekulargewichtsverteilung von Poly-Epsilon-Caprolacton P787 der Union Carbide Corporation dargestellt, die nicht vorbehandelt ist. Das ermittelte mittlere Molekularge-

wicht beträgt dabei 215 500, das minimal gemessene Molekulargewicht 212 400 und das maximal ermittelte Molekulargewicht 218 600.

Das für die Ermittlung der Kurve in Fig. 4 verwendete Polycaprolacton wurde anschliessend auf 190°C erwärmt und anschliessend abgekühlt. Erneut wurde die Molekulargewichtsverteilung gemessen, welche nun in Fig. 5 dargestellt ist. Bereits anhand der Darstellung in Fig. 5 ist klar erkennbar, dass die Molekulargewichtsverteilung wesentlich breiter ist, womit bereits deutlich wird, dass eine interne Umlagerung der Molekülketten stattgefunden hat. Aufgrund der in der Molekülkette vorkommenden Estergruppen hat eine Umesterungsreaktion stattgefunden.

Die anhand der Verteilung von Fig. 5 ermittelten Werte ergaben folgendes Bild:

Gewichtsmittel des Molekulargewichts:	280 000
maximales Molekulargewicht:	538 400 und
minimales Molekulargewicht:	146 300.

Da die interne Umesterungsreaktion der Molekülketten im Polycaprolacton in Konkurrenz stehen mit entsprechenden Veresterungsreaktionen mit der Stärke, ist es klar, dass somit beim Verarbeiten des Polycaprolactons mit der thermoplastischen Stärke ein Teil des Polycaprolactons mit der Stärke reagiert, wodurch sich, wie erfindungsgemäss gefordert, der Phasenvermittler bildet, welcher für die molekulare Kopplung der beiden Phasen verantwortlich ist. Das Vorhandensein von Reaktionsprodukten zwischen Polycaprolacton-Molekülketten mit der TPS konnte schlussendlich anhand eines Wärmeflussdiagrammes nachgewiesen werden, womit die oben angeführte Vermutung endgültig nachgewiesen werden konnte.

### 3. Messung der biologischen Abbaubarkeit bzw. Kompostierbarkeit einer beispielsweise hergestellten erfindungsgemässen Polymermischung

Die im Beispiel 2 verwendete erfindungsgemässe Polymermischung, bestehend aus einem 1 : 1 Gemisch zwischen Polycaprolacton und thermoplastisch verarbeitbarer Stärke, wobei letztere mit 30% Sorbitol destrukturiert worden ist, wurde einem Kompostversuch bzw. der Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit unterzogen. Vergleichsweise dazu wurde ebenfalls die biologische Abbaubarkeit von Cellulose gemessen.

Die entsprechenden Resultate der Abbaubarkeit sind in Fig. 6 dargestellt, wobei der fortschreitende Abbau in Funktion der prozentualen Umwandlung von Kohlenstoff in CO<sub>2</sub> gemessen wurde. Das Diagramm von Fig. 6 zeigt also einerseits die Kompostierung der Caprolacton/TPS-Mischung, die durch die Kurve, bezeichnet mit 10, dargestellt ist. Im Vergleich dazu ist die Abbaubarkeit von Cellulose durch die Kurve, bezeichnet mit 11, dargestellt. Währenddem die PCL/TPS-Mischung bereits nach dreissig Tagen vollständig abgebaut ist, ist der Abbau von Cellulose nach dreissig Tagen noch nicht abgeschlossen. Die Messung der Abbaubarkeit erfolgte durch die Organic Waste Systems Inc. in Gent, Belgien, und als Messmethode wurde der amerikanische Standard AFTM D5338 verwendet.

Um die hervorragende Abbaubarkeit der erfindungsgemäss hergestellten Polymermischung weiter zu dokumentieren, ist in Fig. 7 die biologische Abbaubarkeit von Cellulose im Vergleich zu verschiedenen, im Markt erhältlichen, sogenannten biologisch abbaubaren Polymeren dargestellt. Dabei bezeichnet wiederum die Kurve 11 den Abbau von Cellulose, währenddem sich die Kurve 12 auf ein erstes Muster bezieht, und zwar auf ein Material der Firma Novomont mit der Bezeichnung "Chart B1". Bei diesem Material handelt es sich um eine Mischung von ca. 50% thermoplastisch verarbeitbarer Stärke mit einem Aethylenvinylacetat-Copolymeren mit einem Hydrolysegehalt von ca. 75% sowie einem Anteil an Polyäthylen als Copolymeres. Die thermoplastisch verarbeitbare Stärke enthält u.a. Harnstoff, Sorbitol sowie Glycerin als Plastifizierungsmittel.

Die Kurven 13 und 14 beziehen sich auf Muster 2 und 3, umfassend Materialien der Bezeichnung "Mater B1" der Firma Novomont, wobei diese Materialien wiederum 50% thermoplastisch verarbeitbare Stärke enthalten, ca. 40% Polyvinylacetat (zu ca. 85% zu Polyvinylalkohol hydrolisiert) sowie ca. 10% Polyäthylen als Copolymeres.

Schlussendlich bezieht sich Kurve 15 auf ein viertes Muster der Firma Novon, wobei es sich um ein geschäumtes Material handelt, bestehend aus ca. 80% Stärke und ca. 20% Polyvinylacetat, wobei letzteres zu ca. 85% zu Polyvinylalkohol hydrolisiert ist.

Die Muster 1 bis 4 umfassen allesamt Materialien, die auf dem Markt als sogenannt biologisch abbaubare Polymere angeboten werden. Wie sich aus Fig. 7 deutlich ergibt, ist aber die biologische Abbaubarkeit zum Teil wesentlich schlechter als diejenige von Cellulose, deren Abbaubarkeit selbst ja wiederum, wie in Fig. 6 dargestellt, schlechter ist als die biologische Abbaubarkeit einer erfindungsgemäss hergestellten Polymermischung.



Auch die Kurven gemäss Fig. 7 wurden von dem OWS-Institut in Gent, Belgien, durchgeführt, und zwar entsprechend dem AFTM D5338 Standard.

Dass die hervorragende biologische Abbaubarkeit der erfindungsgemäss hergestellten PCL/TPS-Polymermischung nicht auf Kosten der mechanischen Eigenschaften erzielt wird, wird anhand der Werte in der nachfolgenden Tabelle 3.1 dokumentiert, in welcher Tabelle die mechanischen Eigenschaften einer PCL/TPS-Mischung im Vergleich zu den Eigenschaften der Muster 1 und 2 gemäss Fig. 7 angeführt sind. Dabei sind von den drei Materialien die Zugspannung bei Bruch, die Dehnung bei Bruch und die Energiedichte bei Bruch sowohl von "trockenen" Materialien dargestellt wie auch von Materialien, die vierzig Stunden in Wasser gelagert worden sind.

Dabei bezeichnet Muster 6 die erfindungsgemäss hergestellte TPS/PCL-Polymermischung, deren biologische Abbaubarkeit in Fig. 6 anhand von Kurve 10 dargestellt ist.

Tabelle 3.1

Änderung der mechanischen Festigkeit von blasextrudierten Folien, "trocken" und nach Lagerung in Wasser			
	Zugspannung bei Bruch (MPa)	Dehnung bei Bruch (%)	Energiedichte infolge Bruchs (MJ/m <sup>3</sup> )
Muster 1	31	174	4.9
Muster 1 nach 40Std Lagerung im Wasser	27	255	6.2
Muster 2	16	176	2.3
Muster 2 nach 40Std Lagerung im Wasser	48	6	0.2
Muster 6	21	650	6.5
Muster 6 nach 40Std Lagerung im Wasser	19	850	8.0

Aus Tabelle 3.1 ergibt sich deutlich, dass Muster 2 relativ stark bei der Lagerung in Wasser hydrolysiert wird bzw. dass das Material eine relativ schlechte Wasserbeständigkeit aufweist. Demgegenüber weisen Muster 1 und 6, d.h. insbesondere die erfindungsgemäss hergestellte Polymermischung, eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit auf. Auch die mechanischen Eigenschaften an sich sind weitgehendst identisch, wobei diejenigen von Muster 6 eher noch als besser einzustufen sind als diejenige des Musters 1.

Im übrigen wurde auch eine Probe von Muster 4 in die Testreihe miteinbezogen, jedoch war eine Lagerung in Wasser nicht möglich, da sich das Novon-Material bereits nach wenigen Minuten vollständig auflöste. Eine Messung der mechanischen Eigenschaften war dementsprechend nicht möglich.

Als Folgerung aus den Messungen gemäss Beispiel 3 ergibt sich klar, dass die biologische Abbaubarkeit der erfindungsgemäss hergestellten Polymermischung ausgezeichnet und wesentlich besser ist als die entsprechende Abbaubarkeit von heute im Markt angebotenen, sogenannt biologisch abbaubaren Polymeren. Weiter konnte nachgewiesen werden, dass diese hervorragende Kompostierbarkeit nicht auf Kosten der mechanischen Eigenschaften und der Wasserresistenz erzielt wurde.

Bei den vorab beschriebenen Beispielen handelt es sich selbstverständlich nur um eine kleine Auswahl von Möglichkeiten für die Darstellung eines erfindungsgemässen Polymerblends. Grundsätzlich ist es selbstverständlich möglich, irgendein hydrophobes, thermoplastisch verarbeitbares und biologisch weitgehendst abbaubares Polymer mit thermoplastischer Stärke zu mischen, wobei es aber wesentlich ist, dass für die Erzielung ausreichender mechanischer Eigenschaften der so hergestellten Polymermischung ein Phasenvermittler vorhanden sein muss, um die Grenzflächenenergie an der Phasengrenze zu verringern. Weiter wesentlich ist, dass das hydrophobe Polymer in der Mischung eine Matrix bildet, in welcher, enkapsuliert, die Stärke eingeschlossen ist.

Im weiteren hat es sich gezeigt, dass es erfindungswesentlich ist, dass die Herstellung des Polymerblends weitgehendst unter Ausschluss von Wasser erfolgt, um die Funktionsweise bzw. die Bildung des Phasenvermittlers nicht zu stören bzw. zu verhindern.

Nachfolgend soll ergänzend noch eine Liste von möglichen, heute im Handel erhältlichen, biologisch abbaubaren Polymeren angeführt sein:

Zein (Zein F 4000) der Firma Benzian AG, CH-6002 Luzern,  
Ethylcellulose (Ethylcellulose N 50) der Firma Aqualon East BV, NL-2288 ER Rijswijk,  
Poly-E-Caprolacton der Firma TONE-Polymers (Union Carbide Corporation),  
Poly-L-Lactid der Firma PURAC biochem, NL-4200 AA Gorinchem,  
Cellulosediacetat (mit unbekanntem Weichmacher) (BIOCETA) der Firma TUBIZE PLASTICS, B-1480 Tubize.

Die angeführte Liste wiedergibt nur einige Beispiele von biologisch abbaubaren Polymeren und ist selbstverständlich unvollständig. Selbstverständlich eignen sich auch alle z.B. synthetisch hergestellten hydrophoben Polymere für die Herstellung einer erfindungsgemässen Polymermischung, vorausgesetzt, dass sie biologisch abbaubar sind: Als Beispiel hierzu sei Polyhydroxibuttersäure genannt.

Schlussendlich ist noch zu ergänzen, dass eine Vielzahl der möglichen, biologisch abbaubaren Polymere vorteilhafterweise mit einem Weichmacher für die Herstellung eines erfindungsgemässen Polymerblends verwendet werden, da einerseits diese Polymere ohne Weichmacher sehr spröde sind und zudem sich die Verwendung eines Weichmachers als vorteilhaft erwiesen hat, nicht zuletzt, um die Schmelzviskosität zu verringern. So ist es beispielsweise fast unmöglich, Zein ohne Weichmacher zu verarbeiten, da dieses Material sehr spröde ist. Bei der Verwendung von Weichmachern ist es selbstverständlich von Vorteil, wenn dieser selbst ebenfalls biologisch abbaubar ist. Weiter zu beachten ist, dass, falls der Weichmacher hydrophil ist, die Zuschlagsmenge nicht einen gewissen Wert überschreitet, ansonsten die Wasserresistenz der ganzen Polymermischung entscheidend verschlechtert wird.

Als geeignete Weichmacher für die verschiedenen, biologisch abbaubaren hydrophoben Polymere haben sich u.a. die folgenden Substanzen angeboten:

- |                                |                           |
|--------------------------------|---------------------------|
| - für Zein                     | Palmitinsäure             |
|                                | Glycerinmonostearat       |
|                                | Sorbitol                  |
|                                | Triacetin                 |
|                                | Carvon                    |
|                                | 1,2-Dodekandiol           |
|                                | Laurinsäure               |
|                                | Ethyllaevulinat           |
|                                | Dibutyltartrat            |
|                                | Sebacinsäure              |
|                                | Diethyltartrat            |
|                                | Butyllactat               |
|                                | Polyethylenglykol         |
|                                | E-Caprolactam             |
|                                | Laevulinsäure             |
|                                | E-Caprolacton             |
|                                | Glycerin                  |
|                                | Triethylenglykol          |
| - für Ethylcellulose           | epoxidiertes Sojabohnenöl |
|                                | Triacetin                 |
|                                | Castor Oil (Rizinusöl)    |
|                                | Tributylcitrat            |
|                                | Acetyltributylcitrat      |
|                                | Bis(2-ethylhexyl)phthalat |
|                                | Bis(2-ethylhexyl)sebacat  |
|                                | Dibutyladipat             |
|                                | Palmitinsäure             |
|                                | Laurylalkohol             |
|                                | Diethyltartrat            |
|                                | Triglycerid               |
| - für Cellulose-Acetat-Butyrat | Acetyl-tri-Aethylcitrat   |
|                                | epoxidiertes Sojaöl       |
|                                | Triglycerid               |
|                                | Oelsäure-Derivate         |

Die aliphatischen Polyester werden in der Regel ohne Weichmacher verarbeitet.

Die oben angeführte Liste geeigneter Weichmacher soll eine Reihe möglicher Beispiele angeben, mittels welcher Substanzen biologisch abbaubare hydrophobe Polymere weichgemacht werden können. Selbstverständlich eignen sich teilweise die für ein Polymeres angeführten Weichmacher auch für  
 5 andere biologisch abbaubare hydrophobe Polymere, wie beispielsweise eine Reihe für Aethyl-Cellulose geeignete Weichmacher ebenfalls geeignet sind für das Weichmachen von Cellulose-Acetat-Butyrat-Mischester.

### Patentansprüche

- 10 1. Biologisch abbaubare Polymermischung, im wesentlichen bestehend aus Stärke und mindestens einem hydrophoben Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophobe Polymer mindestens weitgehendst biologisch abbaubar und thermoplastisch verarbeitbar ist und die Mischung einen polymeren Phasenvermittler bzw. ein makromolekulares Dispergiermittel umfasst, wobei in der Mischung die  
 15 Stärke als disperse Phase mit dem hydrophoben Polymer als kontinuierliche Phase vorliegt und der Phasenvermittler bzw. das Dispergiermittel für die molekulare Kopplung der beiden Phasen verantwortlich ist.
2. Biologisch abbaubare Polymermischung, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke als sogenannte thermoplastisch verarbeitbare Stärke (TPS) vorliegt, erhalten durch im wesentlichen wasserfreies Mischen von nativer Stärke mit  
 20 mindestens einem Plastifizier- oder Quellmittel in der Größenordnung von 15 bis 40Gew%, vorzugsweise 20 bis 36Gew%, bezogen auf die Mischung, mit nativer Stärke oder einem Derivat davon, welches Plastifizier- oder Quellmittel dazu geeignet ist, die Stärke bzw. das Derivat mindestens  
 25 anzuquellen bzw. anzulösen.
3. Polymermischung, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die thermoplastisch verarbeitbare Stärke als Quell- oder Plastifiziermittel mindestens eine der nachfolgenden Substanzen enthält: Sorbitol, Glycerin, eine Hydroxysäure, wie  
 30 Milchsäure und/oder deren Salz, und/oder Polyvinylalkohol.
4. Polymermischung, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Phasenvermittler ein Blockcopolymer ist, mindestens umfassend zwei Blöcke, wobei der eine Block in der hydrophoben Polymerphase wenigstens weitgehendst löslich ist und der andere Block wenigstens weitgehendst in der Stärkephase löslich ist.  
 35
5. Polymermischung, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, erhalten durch im wesentlichen wasserfreies Mischen von Stärke bzw. thermoplastisch verarbeitbarer Stärke mit dem einen hydrophoben Polymer der genannten Art, zusammen mit einem  
 40 gegenüber der Stärke reaktiven weiteren Polymer, das in der hydrophoben Polymerphase wenigstens weitgehendst löslich ist und gegenüber der Stärke reaktive Gruppen umfasst, welche mit mindestens einem Teil der Stärke bzw. der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke reagieren und so in der Mischung den Phasenvermittler bilden, der für die molekulare Kopplung der beiden Phasen verantwortlich ist.
- 45 6. Polymermischung, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, erhalten durch im wesentlichen wasserfreies Mischen von Stärke bzw. thermoplastisch verarbeitbarer Stärke mit einem hydrophoben Polymer der genannten Art, umfassend in der Molekülkette eingebaute Estergruppen, welche bei erhöhter Temperatur nach Zerfall reaktiv werden und  
 50 wenigstens teilweise mit mindestens einem Teil der Stärke bzw. der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke reagieren, welche mit Stärke bzw. mit thermoplastisch verarbeitbarer Stärke reagierten Molekülketten des hydrophoben Polymers so in der Mischung den Phasenvermittler bilden, der für die molekulare Kopplung der beiden Phasen verantwortlich ist.
- 55 7. Polymermischung, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Phasenvermittler durch Stärke bzw. thermoplastisch verarbeitbare Stärke mit aufgepropftem aliphatischem Polyester gebildet wird.

8. Polymermischung, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Stärke bzw. thermoplastisch verarbeitbarer Stärke bis zu 70Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, beträgt.
- 5 9. Polymermischung, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Stärke bzw. thermoplastisch verarbeitbarer Stärke 30 bis 70, vorzugsweise 50 bis 65Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, beträgt.
- 10 10. Polymermischung, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil Phasenvermittler von 2 bis zu 100Gew%, bezogen auf das Gewicht des hydrophoben Polymers, vorzugsweise 5 bis 50Gew%, beträgt.
- 15 11. Polymermischung, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als hydrophobes Polymer mindestens eines der nachfolgenden Polymere in der Mischung vorliegt:
- ein Cellulosederivat mit einem Substitutionsgrad  $\leq 2$ , wie ein Celluloseäther, ein Celluloseester oder ein Cellulose-Acetat-Butyrat-Mischester;
  - ein aliphatischer Polyester, wie Polycaprolacton, Polyhydroxy-Buttersäure, ein Polyhydroxy-Buttersäure/Hydroxyvaleriansäure-Copolymer und/oder Polymilchsäure;
  - ein hydrophobes Protein, wie Zein, und/oder
  - Polyvinylalkohol, nicht 100%ig hydrolisiert.
- 20 12. Polymermischung, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Phasenvermittler ein Polycaprolacton/Polyvinylalkohol-Copolymer vorgesehen ist.
- 25 13. Polymermischung, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 1 bis 3 oder 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung als Phasenvermittler ein Reaktionsprodukt aus Stärke bzw. thermoplastisch verarbeitbarer Stärke und einem weiteren Polymer mit gegenüber der Stärke reaktiven Epoxid-, Ester- oder Säureanhydridgruppen enthält.
- 30 14. Polymermischung, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das weitere Polymer für die Bildung des Reaktionsproduktes mit gegenüber Stärke reaktiven Gruppen im wesentlichen aus einem Polymer nach Anspruch 11 besteht, auf welchem die reaktiven Epoxid-, Ester- oder Säureanhydridgruppen durch Vinylpolymerisation oder durch Kondensation aufgepropt sind.
- 35 15. Polymermischung, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophobe Phase bzw. das hydrophobe Polymer einen Weichmacher umfasst, der vorzugsweise nur mit der hydrophoben Phase kompatibel ist und selektiv deren Schmelzviskosität verringert.
- 40 16. Verfahren für die Herstellung einer biologisch abbaubaren Polymermischung, im wesentlichen bestehend aus Stärke und mindestens einem hydrophoben Polymer, dadurch gekennzeichnet, dass Stärke zusammen mit mindestens einem biologisch abbaubaren hydrophoben Polymeren und einem Phasenvermittler bzw. Dispergiermittel oder einem in der hydrophoben Polymerphase löslichen weiteren Polymeren mit gegenüber Stärke reaktiven Gruppen in der Schmelze gemischt wird, wobei vor oder beim Mischen der Wassergehalt auf  $< 1,0\text{Gew}\%$ , bezogen auf das Gewicht der Mischung, reduziert wird und wobei gegebenenfalls das weitere Polymer durch Reaktion mit der Stärke den Phasenvermittler bildet.
- 45 17. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass native Stärke oder Derivate davon mit mindestens einem Plastifizier- oder Quellmittel aufgeschlossen und zur Bildung von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke in Schmelze gebracht gemischt wird, wobei der Wassergehalt vor oder beim Mischen auf  $< 1\text{Gew}\%$ , vorzugsweise  $0,5\text{Gew}\%$ , reduziert wird und anschliessend bis zu  $70\text{Gew}\%$  dieser thermoplastisch verarbeitbaren Stärke mit dem hydrophoben Polymer und 2 bis  $100\text{Gew}\%$ , vorzugsweise 5 bis  $50\text{Gew}\%$ , bezogen auf
- 55

das Gewicht des hydrophoben Polymeres, von einem Phasenvermittler und/oder einem weiteren Polymeren gemischt werden.

18. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischen von Stärke bzw. von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke mit dem hydrophoben Polymer und dem Phasenvermittler oder dem weiteren Polymer in einem Temperaturbereich von 150 bis 230 °C erfolgt und als hydrophobes Polymer mindestens eines der nachfolgenden Materialien verwendet wird:

  - ein Cellulosederivat mit Substitutionsgrad  $\leq 2$ , wie Celluloseäther, Celluloseester oder ein Cellulose-Acetat-Butyratmischester;
  - ein aliphatischer Polyester, wie Polycaprolacton, Polyhydroxy-Buttersäure, ein Polyhydroxy-Buttersäure/Hydroxyvaleriansäure-Copolymer und/oder Polymilchsäure;
  - ein hydrophobes Protein, wie Zein, und/oder
  - Polyvinylalkohol, nicht 100%ig hydrolysiert.
19. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke bzw. die thermoplastisch verarbeitbare Stärke mit 5 bis 50Gew%, bezogen auf das Gewicht des hydrophoben Polymeres, von einem Block-Copolymeren als Phasenvermittler, mindestens bestehend aus einem in der Stärkephase löslichen Block und einem in der hydrophoben Polymerphase löslichen Block, wie beispielsweise Polycaprolacton/Polyvinylalkohol-Copolymer, und dem mindestens einen hydrophoben Polymer gemischt werden.
20. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass auf dem hydrophoben Polymer mittels Vinylpolymerisation oder Kondensation durch Umsetzen mit einem Glycidäther oder mindestens einem aliphatischen Di- oder Polycarbonsäureanhydrid, wie beispielsweise Bernsteinsäureanhydrid, die reaktiven Gruppen aufgepropft werden, um das weitere Polymer zu erzeugen, und anschließend das so erzeugte weitere Polymer und das hydrophobe Polymer mit der Stärke bzw. der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke bei einem Wassergehalt von  $< 0,5\text{Gew}\%$ , vorzugsweise  $< 0,1\text{Gew}\%$ , in der Schmelze intensiv gemischt werden, wie beispielsweise in einer kunststoffverarbeitenden Vorrichtung bzw. Maschine, wie einem Knetter oder einem Extruder.
21. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass als hydrophobes Polymer ein Polymer mit in seinen Molekülketten eingebauten Estergruppen verwendet wird, welche Estergruppen bei erhöhter Temperatur nach Zerfall reaktiv werden und sowohl Umesterung des hydrophoben Polymers bewirken als auch intermediär als weiteres Polymer auftretend, teilweise mit einem Teil der Stärke bzw. der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke zur Bildung des Phasenvermittlers reagieren, wobei das die eingebauten Estergruppen enthaltende hydrophobe Polymer, wie beispielsweise Polycaprolacton, mit der Stärke bei einem Wassergehalt von  $< 0,5\text{Gew}\%$ , vorzugsweise  $< 0,1\text{Gew}\%$ , in der Schmelze intensiv gemischt wird, wie beispielsweise in einer kunststoffverarbeitenden Vorrichtung bzw. Maschine, wie einem Knetter oder einem Extruder.
22. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 16 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass native Stärke oder Derivate davon mit einem Wassergehalt von maximal 6Gew%, vorzugsweise 1 bis 4Gew%, mit 25 bis 35Gew%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, von einem Plastifizier- oder Quellmittel, wie Sorbitol oder Glycerin, aufgeschlossen und anschließend unter Reduktion des Wassergehaltes auf  $< 0,5\text{Gew}\%$  und auf eine Temperatur von ca. 170 bis 190 °C gebracht, zur Herstellung von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke gemischt wird, worauf der thermoplastisch verarbeitbaren Stärkeschmelze ca. 30 bis 45Gew% des hydrophoben Polymeres und 5 bis 15Gew% des Phasenvermittlers oder 5 bis 20Gew% des weiteren Polymeres, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung inklusive der Stärke, zugemischt werden und in Schmelze in einem Temperaturbereich von ca. 150 bis 230 °C bei einem Feuchtigkeitsgehalt von  $< 0,5\text{Gew}\%$ , vorzugsweise  $< 0,1\text{Gew}\%$ , gemischt werden.
23. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 16 bis 18 oder 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophobe Polymer und das weitere Polymer weitgehendst identisch sind.

24. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 16 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophobe Polymer vor dem Mischen mit der Stärke bzw. der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke mit einem Weichmacher versetzt wird, wobei der Weichmacher vorzugsweise nur mit der hydrophoben Phase kompatibel ist bzw. in dieser mischbar ist und die Schmelzviskosität des hydrophoben Polymers reduziert.

25. Ein- oder Mehrschichtfolie, gekennzeichnet durch mindestens eine Schicht, bestehend aus einer Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 bis 15.



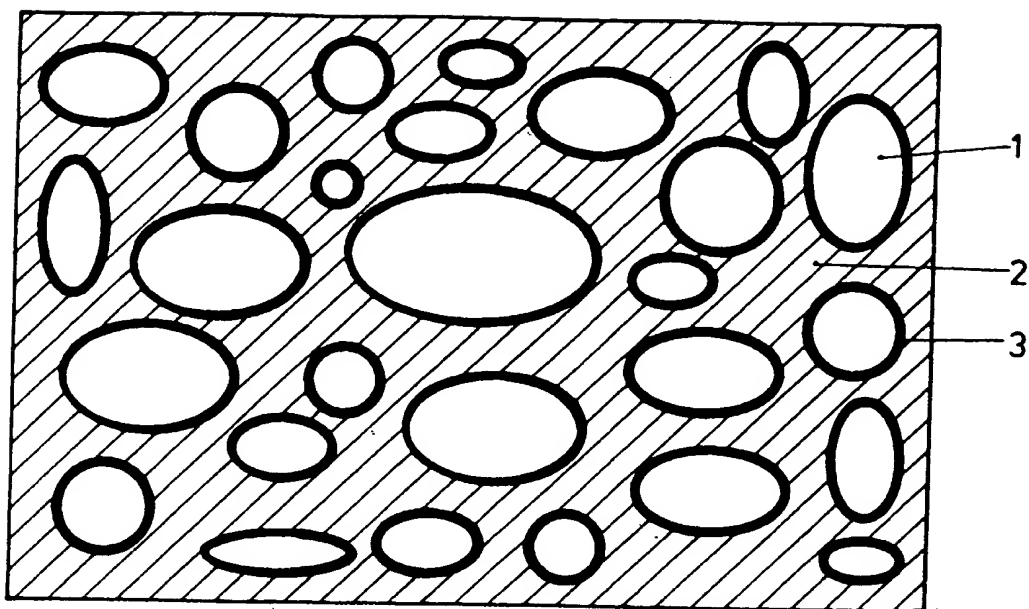


FIG. 1

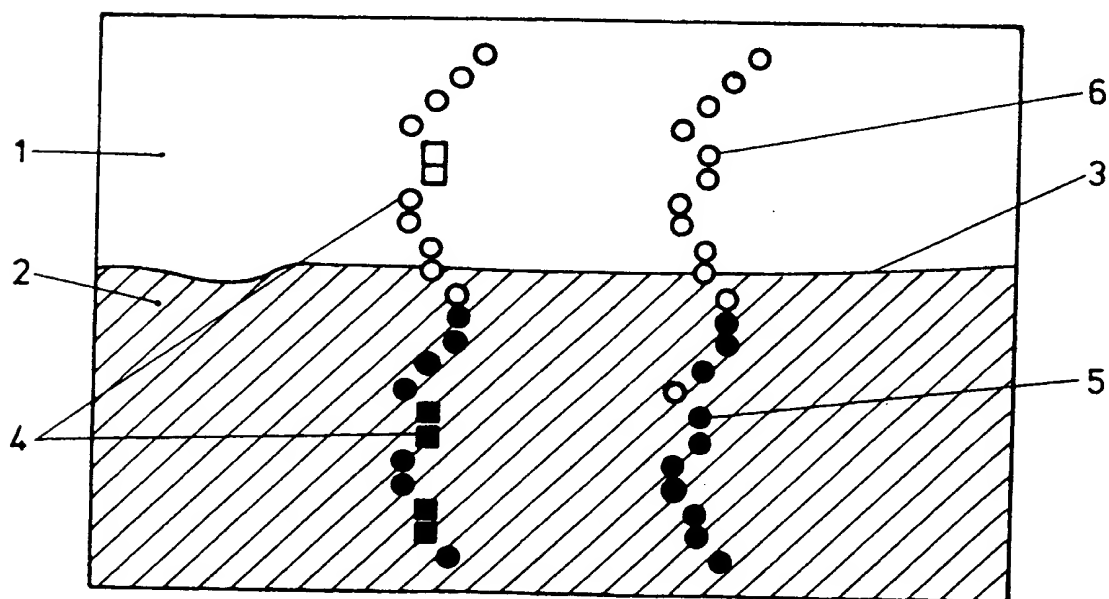


FIG. 2

## Spannungs-Dehnungs-Diagramm

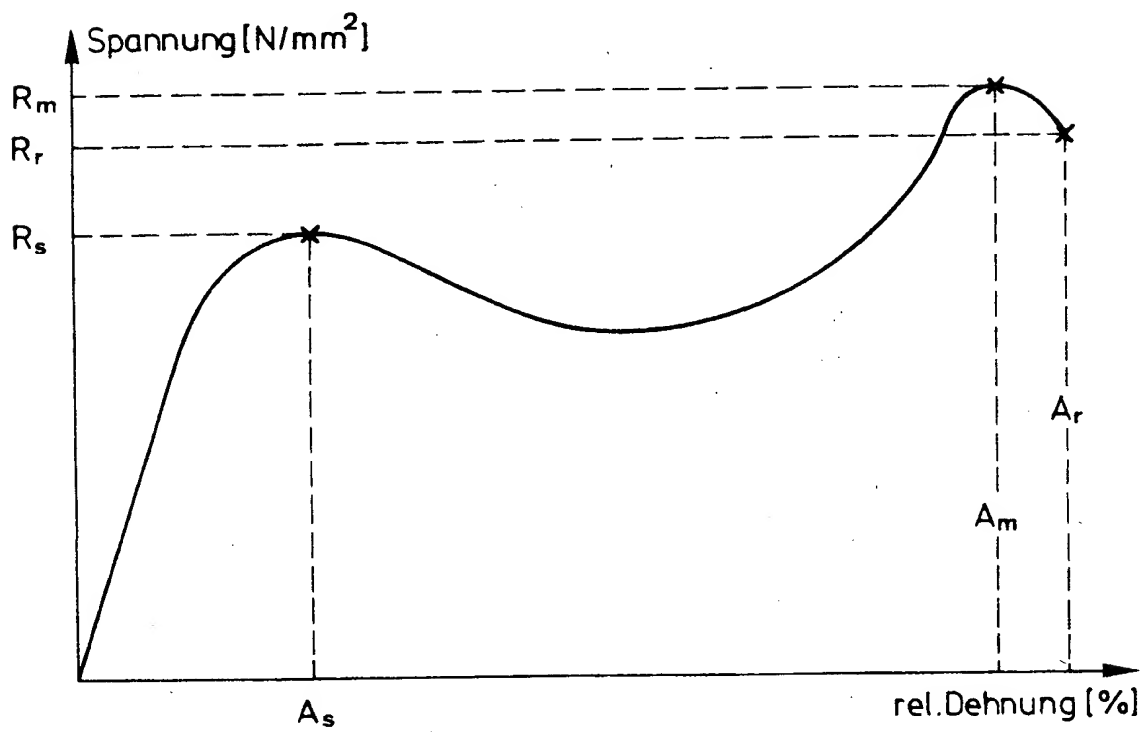


FIG. 3

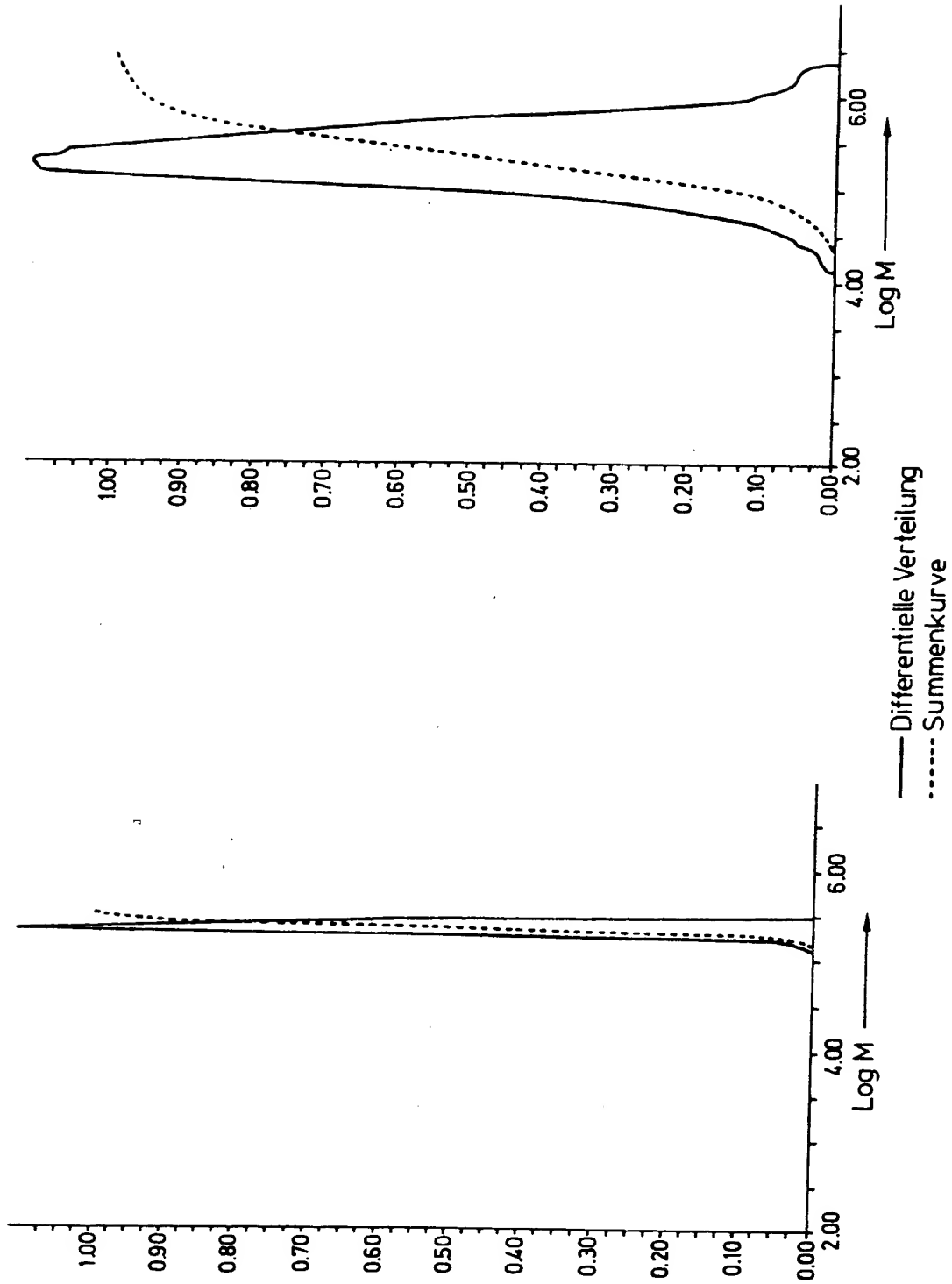


FIG. 5

FIG. 4

Fig. 6

Biologischer Abbau eines TPS/PCl-Blends im Vergleich zu Cellulose

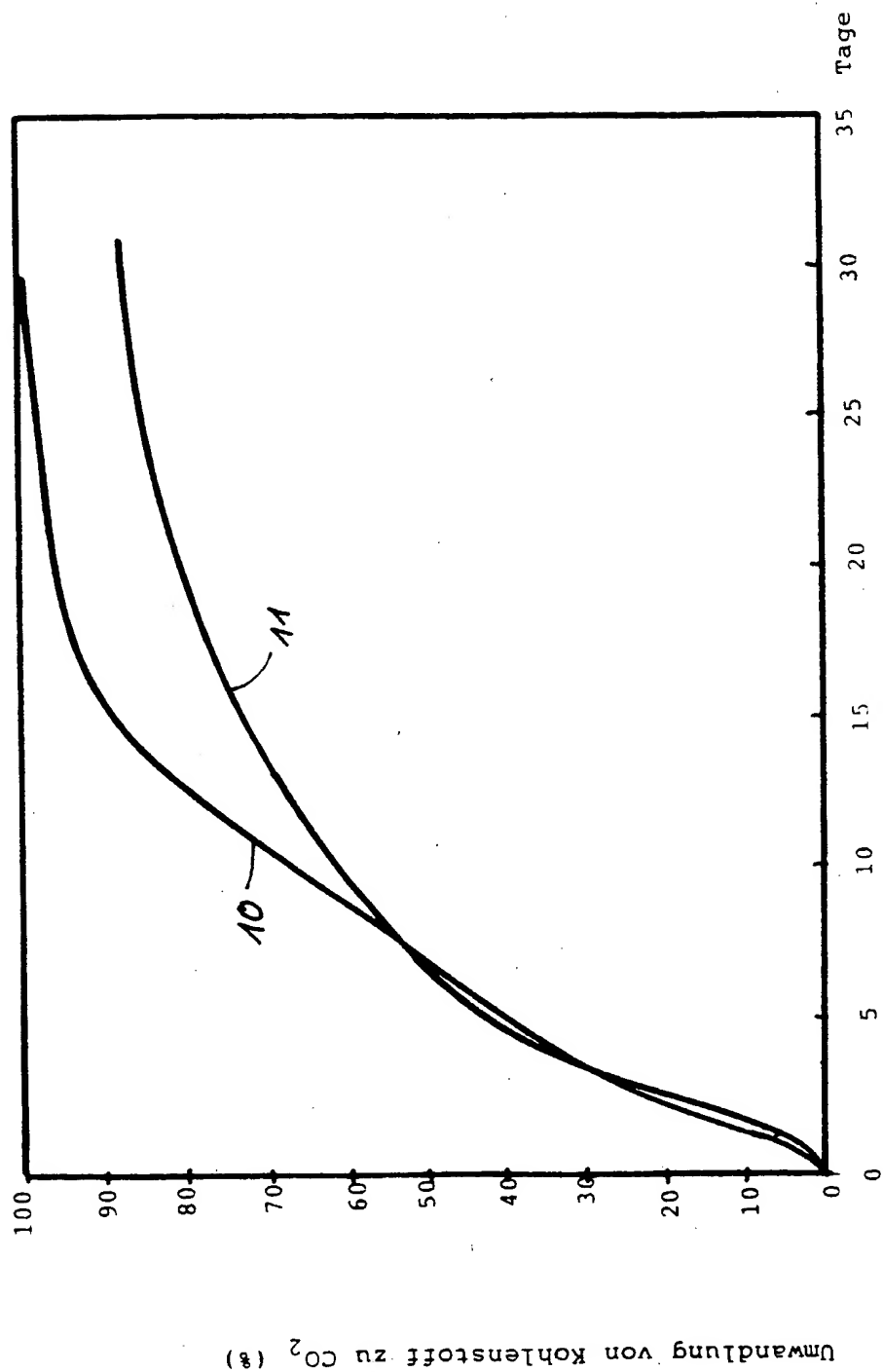
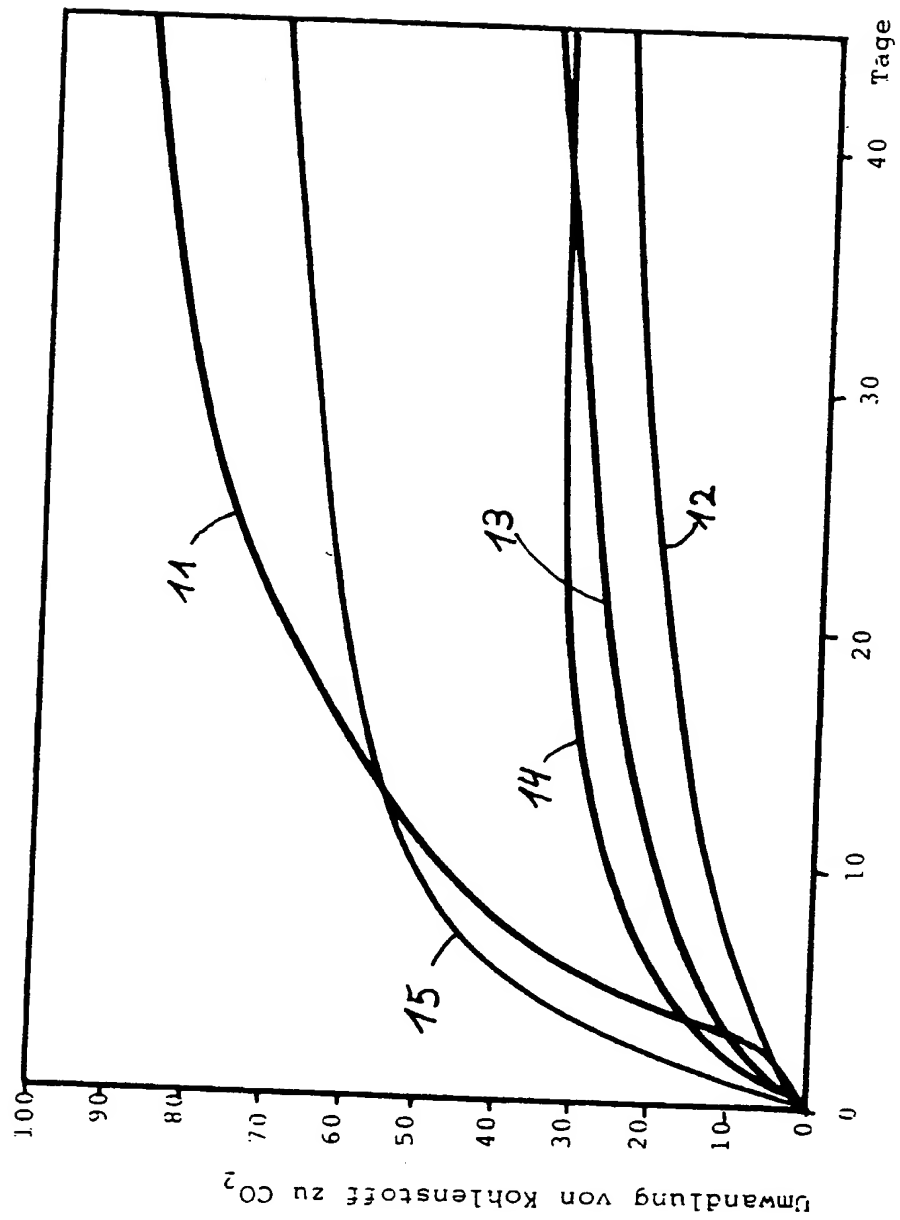
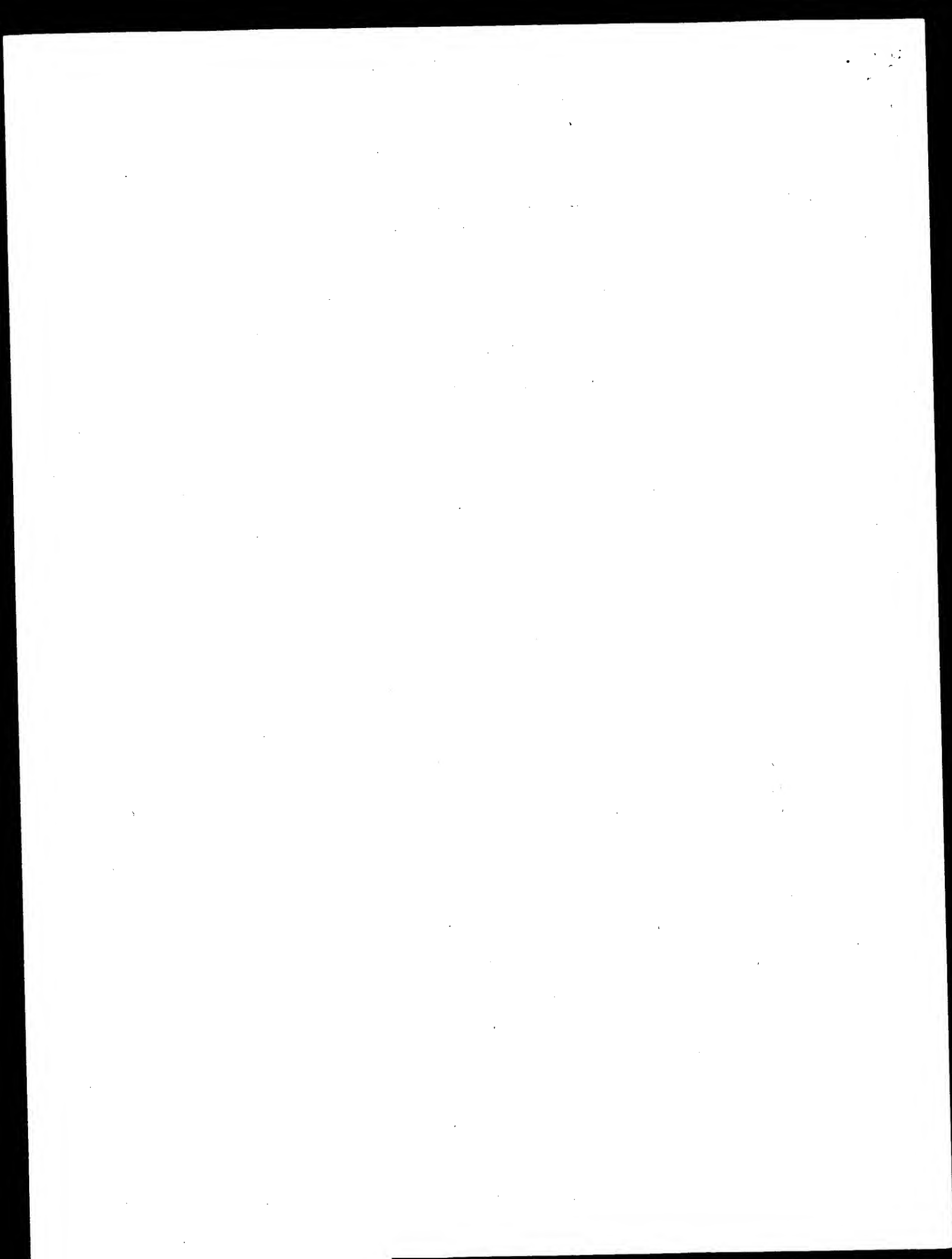


Fig. 7

Biologischer Abbau von Cellulose im Vergleich zu  
sog. biologisch abbaubaren Polymeren







(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 596 437 A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93117666.3**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C08L 3/02, //C08L87/00**

(22) Anmeldetag: **02.11.93**

(30) Priorität: **06.11.92 DE 4237535**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**11.05.94 Patentblatt 94/19**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE**

(86) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: **22.02.95 Patentblatt 95/08**

(71) Anmelder: **Bio-tec Biologische  
Naturverpackungen GmbH  
Blinder Weg 4  
D-46446 Emmerich (DE)**

(72) Erfinder: **Tomka, Ivan, Dr.  
Chalet Breiffeld  
CH-1722 Bourguillon (CH)**

(74) Vertreter: **Troesch Scheidegger Werner AG  
Patentanwälte,  
Siewerdstrasse 95,  
Postfach  
CH-8050 Zürich (CH)**

(54) **Biologisch abbaubare Polymermischung.**

(57) Eine biologisch abbaubare Polymermischung wird vorgeschlagen, welche im wesentlichen aus Stärke und mindestens einem hydrophoben Polymeren besteht. Das hydrophobe Polymer soll dabei mindestens weitgehendst biologisch abbaubar und thermoplastisch verarbeitbar sein, und die Mischung mit der Stärke soll einen polymeren Phasenvermittler bzw. ein makromolekulares Dispergiermittel umfassen, so dass in der Mischung die Stärke als disperse Phase mit dem hydrophoben Polymer als kontinuierliche Phase vorliegt und der Phasenvermittler bzw. das Dispergiermittel für die molekulare Kopplung der beiden Phasen verantwortlich ist. Als Stärke wird vorzugsweise thermoplastische Stärke verwendet, welche im wesentlichen unter Ausschluss von Wasser mittels Sorbitol oder Glycerin hergestellt worden ist. Ebenfalls die Herstellung der biologisch abbaubaren Polymermischung hat im wesentlichen unter Ausschluss von Wasser zu erfolgen.

EP 0 596 437 A3



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 93 11 7666

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	EP-A-0 409 781 (WARNER-LAMBERT COMPANY) 23. Januar 1991 * Seite 5, Zeile 23; Anspruch 1 *	1-25	C08L3/02 //C08L87/00
X	EP-A-0 045 621 (COLOROLL LIMITED) 10. Februar 1982 * Seite 10 - Seite 11 *	1	
X	EP-A-0 444 880 (DIRECTOR-GENERAL OF THE AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) * Seite 3, Zeile 22 - Zeile 26 * * Seite 3, Zeile 41 - Zeile 50 *	1-25	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 17, no. 114 (M-1377) 9. März 1993 & JP-A-04 299 131 (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 22. Oktober 1992 * Zusammenfassung * & DATABASE WPI Week 9249, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 402561 * Zusammenfassung *	1, 25	
Y	US-A-3 850 863 (ROBERT A. CLENDINNING ET AL.) * Beispiel 50; Tabelle VI *	1-25	
Y	US-A-3 485 777 (NORMAN G. GAYLORD) * Spalte 11; Beispiel 10 *	1-25	
D, P, X	WO-A-92 20740 (TOMKA) 26. November 1992 *siehe das ganze Dokument*	1-25	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23. Dezember 1994	Prüfer Lensen, H
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument Δ : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	